

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6944784号  
(P6944784)

(45) 発行日 令和3年10月6日(2021.10.6)

(24) 登録日 令和3年9月15日(2021.9.15)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>B 3 2 B</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	9/00	A
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/34</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	27/34	
<b>C 0 8 G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 G	73/10	
<b>C 0 8 L</b>	<b>79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L	79/08	A
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/3445</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 K	5/3445	

請求項の数 9 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2017-19111 (P2017-19111)	(73) 特許権者	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成29年2月3日(2017.2.3)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(65) 公開番号	特開2018-122582 (P2018-122582A)	(73) 特許権者	000004444 ENEOS株式会社
(43) 公開日	平成30年8月9日(2018.8.9)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
審査請求日	令和1年12月20日(2019.12.20)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
		(72) 発明者	野田 国宏 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	千坂 博樹 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体、フレキシブルデバイスおよび積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

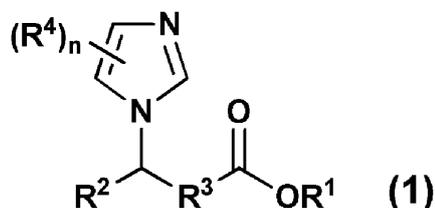
ポリイミドを含むポリイミド層と、半導体層とが積層されてなる積層体であって、前記ポリイミドが以下の要件(1)乃至(3)を満たし、前記ポリイミドは、ポリイミド前駆体と下記式(1)で示されるイミダゾール化合物と有機溶剤とを含む樹脂組成物の加熱硬化体である、積層体。

(1) 黄色度が5以下

(2) J I S K 7 1 6 2 に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが3%以上

(3) ガラス転移点以下における熱膨張係数が20ppm/K以下

【化1】



10

20

(式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はアルキル基であり、 $R^2$ は置換基を有してもよい芳香族基であり、 $R^3$ は置換基を有してもよいアルキレン基であり、 $R^4$ は、それぞれ独立にハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 $n$ は0～3の整数である。)

【請求項2】

前記半導体層を構成する半導体が、LTPS (Low Temperature Poly Silicon)、LTPO (Low Temperature Polycrystalline Oxide)、ITO及びIGZOからなる群から選ばれる1種以上である、請求項1に記載の積層体。

10

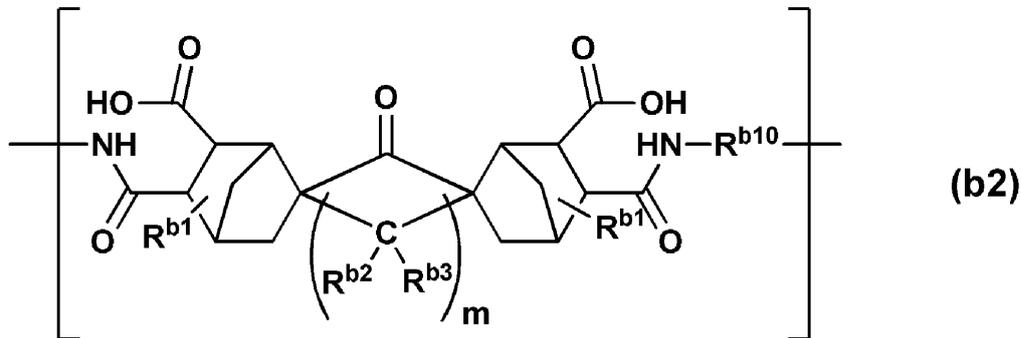
【請求項3】

前記ポリイミドの引張強度が60MPa以上である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

前記ポリイミド前駆体は、以下の式(b2)で示される構造単位を有するポリアミド酸である、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の積層体。

【化2】



20

(式(b2)中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 $R^{b10}$ は2価の基を示し、 $m$ は0～12の整数を示す。)

30

【請求項5】

前記樹脂組成物は、さらに、ケイ素含有樹脂、ケイ素含有樹脂前駆体、及びシランカップリング剤からなる群より選択される1種以上のケイ素含有化合物を含む、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の積層体を備えるフレキシブルデバイス。

【請求項7】

ポリイミド層と、半導体層とが積層されてなる積層体の製造方法であって、支持体に対し、ポリイミド前駆体と下記式(1)で示されるイミダゾール化合物と有機溶剤とを含む樹脂組成物を展開する工程と、

40

展開された前記樹脂組成物を加熱硬化し、前記支持体の面上に前記ポリイミド層を形成する工程と、

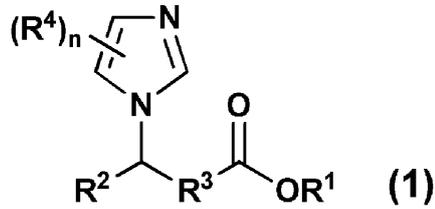
前記ポリイミド層の前記支持体とは反対側の面上に前記半導体層を形成し、前記ポリイミド層と、前記半導体層とが積層されてなる前記積層体を得る工程と、

前記積層体を、前記支持体から剥離する工程とを含み、

前記ポリイミド層を構成するポリイミドが以下の要件(1)乃至(3)を満たす、積層体の製造方法。

50

- (1) 黄色度が5以下  
 (2) J I S K 7 1 6 2 に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが3%以上  
 (3) ガラス転移点以下における熱膨張係数が20 ppm / K以下  
 【化3】



10

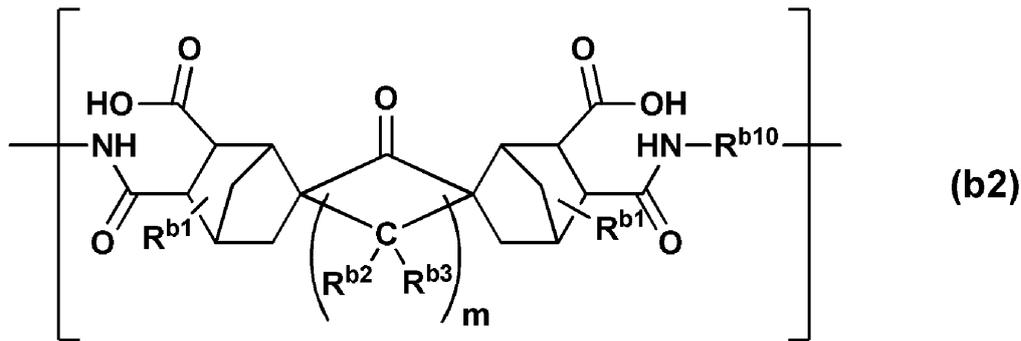
(式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はアルキル基であり、 $R^2$ は置換基を有してもよい芳香族基であり、 $R^3$ は置換基を有してもよいアルキレン基であり、 $R^4$ は、それぞれ独立にハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 $n$ は0~3の整数である。)

【請求項8】

20

前記ポリイミド前駆体は、以下の式(b2)で示される構造単位を有するポリアミド酸である、請求項7に記載の積層体の製造方法。

【化4】



30

(式(b2)中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 $R^{b10}$ は2価の基を示し、 $m$ は0~12の整数を示す。)

【請求項9】

前記樹脂組成物は、さらに、ケイ素含有樹脂、ケイ素含有樹脂前駆体、及びシランカップリング剤からなる群より選択される1種以上のケイ素含有化合物を含む、請求項7又は8に記載の積層体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体、フレキシブルデバイスおよび積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、スマートフォン等に備えられるディスプレイ用の基板としては、透明性が高く、入手容易性も高いことからガラスが用いられてきた。

50

しかしながら、近年、デバイスを軽量化させる観点、また、折り曲げ可能なデバイス（フレキシブルデバイスともいう。）を達成する観点から有機フィルムを基板とするデバイスの技術開拓が活発になされてきている。

【0003】

このような有機フィルムに関し、一般に、ポリイミド樹脂は耐熱性、機械的強度及び絶縁性に優れた性能を有するため、このポリイミド樹脂をデバイスの基板とする試みが近年なされている。

例えば、以下の特許文献1、2に示されるような透明性や光透過性のあるポリイミドが提案されている。これらの文献に示されたポリイミドは、透明性や光透過性を有するとともに、耐熱性や低熱膨張係数、靱性等の特性を備えたものであるとされている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-70139号公報

【特許文献2】特開2015-218179号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に開示されるポリイミドとしても、黄色度（Y.I.）としては、6.0の値までしか達成できておらず（特許文献1の比較例2参照）、よりクリアな画像表示を可能とするデバイスを達成する観点からは、より無色透明性の高いポリイミドフィルムが望まれる。

20

【0006】

また、特許文献2に開示されているポリイミドとしても、熱膨張係数（線膨張係数）は高い水準にある。線膨張係数の高いポリイミドを基板として半導体層を形成する場合、半導体層の作製過程、あるいは、デバイス作製時の半田リフロー工程等で基板と半導体層との挙動の差が生じ、半導体層の損傷や剥離が起こることが懸念される。

【0007】

また、ポリイミドフィルムをフレキシブルデバイスに適用する際には、繰り返して折り曲げを行った場合においても、不具合なく画像が表示されることが求められる。

30

本発明者らが検討したところ、現在までに存在する透明性を有する各種ポリイミドフィルムでは、一定の繰り返し使用性までは期待できるものの、製品寿命を延ばすという点ではいまだ改良の余地があることがわかってきた。

【0008】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、耐折り曲げ性等に優れ、フレキシブルデバイス等を構成する部材として有用な積層体、上記積層体を備えるフレキシブルデバイス及び上記積層体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、積層体に備えられるポリイミド層に含まれるポリイミドの黄色度と熱膨張係数とを特定値以下とするとともに、破断伸びの値を特定値以上とすることにより、フレキシブルデバイスの製品寿命を延ばせるだけの部材を得ることができることを見出した。

40

すなわち、ポリイミドについての破断伸びを特定値とした上で、半導体層と積層させることにより、繰り返し折曲使用した際における半導体層にかかる負荷を緩和できることを新たに見出している。これにより、クリアな画像を、長期にわたって表示するだけのデバイスを得ることができると考えられる。

具体的には、本発明は以下のものを提供する。

【0010】

本発明によれば、

50

ポリイミドを含むポリイミド層と、半導体層とが積層されてなる積層体であって、上記ポリイミドが以下の要件を満たす、積層体が提供される。

- (1) 黄色度が5以下
- (2) J I S K 7 1 6 2 に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが3%以上
- (3) ガラス転移点以下における熱膨張係数が20 ppm / K 以下

【0011】

また、本発明によれば、  
上記の積層体を備えるフレキシブルデバイスが提供される。

【0012】

また、本発明によれば、  
ポリイミド層と、半導体層とが積層されてなる積層体の製造方法であって、  
上記基板に対し、ポリイミド前駆体と有機溶剤とを含む樹脂組成物を展開する工程と、  
展開された上記樹脂組成物を加熱硬化し、上記基板の面上に上記ポリイミド層を形成する工程と、

上記ポリイミド層の上記基板とは反対側の面上に上記半導体層を形成し、上記ポリイミド層と、上記半導体層とが積層されてなる上記積層体を得る工程と、

上記積層体を、上記基板から剥離する工程と、  
を備え、

上記ポリイミド層を構成するポリイミドが、以下の要件を満たす、積層体の製造方法が提供される。

- (1) 黄色度が5以下
- (2) J I S K 7 1 6 2 に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが3%以上
- (3) ガラス転移点以下における熱膨張係数が20 ppm / K 以下

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、耐折り曲げ性に優れ、フレキシブルデバイス等を構成する部材として有用な積層体、上記積層体を備えるフレキシブルデバイス及び上記積層体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本実施形態にかかる積層体の概要を示す断面図である。

【図2】本実施形態にかかる積層体及びフレキシブルデバイスの製造工程の一部を説明するための工程断面図である。

【図3】本実施形態にかかる積層体及びフレキシブルデバイスの製造工程の一部を説明するための工程断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明について、適宜図面を参照しながら説明する。

なお、図面は本発明を説明するために模式化されたものであり、必ずしも実際の寸法比とは合致しない。また、本明細書では、便宜上、図面における上側を「上」、下側を「下」と記すこともある。

また、本明細書において、「～」は特に断りがなければ以上から以下を表す。

【0016】

積層体

まず、本実施形態の積層体について説明する。

本実施形態の積層体は、ポリイミドを含むポリイミド層と、半導体層とが積層されてなる積層体であって、

上記ポリイミドが以下の要件を満たす積層体である。

- (1) 黄色度が5以下
- (2) J I S K 7 1 6 2 に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが3%以上

10

20

30

40

50

(3) ガラス転移点以下における熱膨張係数が20 ppm/K以下

【0017】

図1は本実施形態にかかる積層体の概要を示す断面図である。

図1に示されるように、本実施形態の積層体100はポリイミド層10と、半導体層20とを備える。以下、各層について説明する。

【0018】

<ポリイミド層10>

本実施形態のポリイミド層10は無色透明性が高く、具体的にはポリイミド層10に含まれるポリイミド(「ポリイミド樹脂」ともいう。)の黄色度が5以下であるという特徴を有する。

この黄色度は、イエローインデックス(Y.I.)とも称される値であり、JIS K 7361-1(1997年発行)に準拠した測定方法により求めることができる。

より具体的には、測定装置として日本電色工業株式会社製の商品名「ヘーズメーターNDH-5000」を用いて測定することができる。

よりクリアな画像を表示するデバイスを実現する観点からは、このポリイミド層10に含まれるポリイミドの黄色度が4.5以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、3.5以下であることがさらに好ましい。

なお、ポリイミド層10に含まれるポリイミドの黄色度の下限値は特に制限されるものではないが、たとえば0.2以上である。

【0019】

また、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドは、JIS K 7162に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが3%以上であるという特徴を有する。

本発明者らは、この破断伸びを特定の値以上とすることにより、ポリイミド層10が適度に柔軟性を持ち、フレキシブルデバイスを作製し、繰り返し使用した際に、半導体層20にかかる負荷を緩和できることを新たに見出している。

すなわち、このような半導体層20に対する負荷の緩和により、フレキシブルデバイスの製品としての寿命の延長に資することができる。

同様の観点から、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドは、JIS K 7162に準拠した引張試験にて測定される破断伸びが4%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、8%以上であることがさらに好ましく、10%以上であることが殊更に好ましい。

なお、本明細書において、破断伸びは、より具体的には、以下に示される方法にて測定することができる。

すなわち、フィルム状のポリイミドについて、SD型レバー式試料裁断器(株式会社ダンベル製の裁断器(型式SDL-200))に、株式会社ダンベル製の商品名「スーパーダンベルカッター(型:SDMK-1000-D、JIS K 7139(2009年発行)のA22規格に準拠)」を取り付けて、フィルムの大きさが、全長:75mm、タブ部間距離:57mm、平行部の長さ:30mm、肩部の半径:30mm、端部の幅:10mm、長さ方向の中央の平行部の幅:5mm、厚み:13μmとなるように裁断して、ダンベル形状の試験片を測定試料として調製する。

次いで、テンシロン型万能試験機(株式会社エー・アンド・デイ製の型番「UCT-10T」)を用いて、測定試料を掴み具間の幅が57mm、掴み部分の幅が10mm(端部の全幅)となるようにして配置した後、荷重フルスケール:0.05kN、試験速度:5mm/分の条件で測定試料を引っ張る引張試験を行って、破断伸びの値を求める。

具体的に、破断伸びの値(%)は、試験片の平行部の長さ(=平行部の長さ:30mm)を $L_0$ とし、破断するまでの試験片の平行部の長さ(破断した際の試験片の平行部の長さ:30mm+)を $L$ として、下記式:

$$[\text{破断伸び}(\%)] = \{ (L - L_0) / L_0 \} \times 100$$

を計算して求める。

【0020】

10

20

30

40

50

なお、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドの、JIS K 7162に準拠した引張試験にて測定される破断伸びの値の上限値は特に制限されるものではないが、たとえば300%以下である。

【0021】

また、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドは、上述の引張試験において測定される引張強度が以下に示す値に設定されることが好ましい。

すなわち、ポリイミド層10に含まれるポリイミドとして、適切な機械的強度を実現する観点からは、引張強度が60MPa以上であることが好ましく、70MPa以上であることがより好ましく、100MPa以上であることがさらに好ましく、120MPa以上であることが殊更に好ましい。

なお、この引張強度の値の上限値は特に制限されるものではないが、例えば1.5GPa以下であり、500MPa以下である。

【0022】

また、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドは、ガラス転移点以下における熱膨張係数が20ppm/K以下である。

このように熱膨張係数の値を設定することにより、積層体100の作製過程、あるいはこの積層体100を用いたデバイスの作製過程において高熱がかかった場合においても、半導体層20とポリイミド層10との挙動の差を生じさせ難くなり、結果、安定的にデバイスを得ることができる。

また、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドは、ガラス転移点以下における熱膨張係数が18ppm/K以下であることが好ましく、15ppm/K以下であることがより好ましく、12ppm/K以下であることがさらに好ましい。

また、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドの、ガラス転移点以下における熱膨張係数の下限値は特に制限されるものではないが、たとえば、3ppm/K以上である。

なお、ポリイミド層10に含まれるポリイミドの、ガラス転移点以下における熱膨張係数は以下に示す方法で測定することができる。

【0023】

すなわち、まず、測定対象としてのポリイミドに関して、そのポリイミドを形成する材料(ポリイミド)と同様の材料からなる、縦：76mm、横：52mm、厚み：13 $\mu$ mの大きさのフィルムを形成する。その後、該フィルムを真空乾燥(120で1時間)し、窒素雰囲気下、200で1時間熱処理し、乾燥フィルムを得る。そして、このようにして得られた乾燥フィルムを試料として用い、測定装置として熱機械的分析装置(リガク製の商品名「TMA8310」)を利用して、窒素雰囲気下、引張りモード(49mN)、昇温速度5/分の条件を採用して、50~200における上記試料の縦方向の長さの変化を測定して、50~200の温度範囲における1(1K)あたりの長さの変化の平均値を求める。そして、このようにして求められた上記平均値を、ポリイミドフィルムの熱膨張係数の値として採用する(本明細書中においては、厚みが13 $\mu$ mである場合のポリイミドフィルムの熱膨張係数の値を、ポリイミドの熱膨張係数の値として採用する。)

【0024】

また、本実施形態のポリイミド層10のJIS K 7361-1(1997年発行)に準拠した測定で求められる全光線透過率としては、特に制限はないが、80%以上であることが好ましく、85%以上であることが好ましい。また、この全光線透過率の上限値について、特に制限はないが、たとえば、99.5%以下である。

また、本実施形態のポリイミド層10に含まれるポリイミドのJIS K 7361-1(1997年発行)に準拠した測定で求められるヘイズとしては特に制限はないが、1.0%以下であることが好ましく、0.7%以下であることが好ましく、0.6%以下であることがより好ましい。また、このヘイズの下限値は、特に制限されるものではないが、たとえば、0.01以上である。

10

20

30

40

50

## 【0025】

なお、上述の黄色度、破断伸び、引張強度、熱膨張係数、全光線透過率、ヘイズの値は、たとえば、後述するポリイミド前駆体を含む樹脂組成物（ポリイミド前駆体組成物ともいう。）を用いることで達成しやすくなるものである。

また、これらのパラメータのうち、黄色度と熱膨張係数について所望の値とする観点からは、ポリイミド前駆体や添加剤の種類について適切なものを選択することが好ましい態様であり、破断伸びと引張強度について所望の値とする観点からは、たとえば、樹脂組成物中に特定のイミダゾール骨格を含む化合物を添加することが好ましい態様である。

## 【0026】

ポリイミド層10の厚みは、作製するデバイスに応じ、適宜設定することができるが、10 10 下限値としては、たとえば50nm以上であり、100nm以上であることが好ましく、0.5μm以上であることがより好ましく、2μm以上であることが更に好ましい。一方、上限値としては、たとえば3mm以下であり、1mm以下であることが好ましく、200μm以下であることがより好ましく、100μm以下であることがさらに好ましい。

なお、本明細書において、各層の「厚み（膜厚）」はその層の平均厚みとして定義することができる。

## 【0027】

<半導体層20>

本実施形態において、半導体層20は設計するデバイスに応じ、適宜、構成する半導体の種類を選択することができる。

より具体的に、この半導体としては、アモルファスシリコン半導体、多結晶シリコン半導体、酸化物半導体、有機物半導体等を用いることができる。

より具体的に、本実施形態においては、LTPS（Low Temperature Poly Silicon）、LTPO（Low Temperature Polycrystalline Oxide）、ITO、IGZO等をこの半導体として用いることができる。

## 【0028】

半導体層20の厚みは、作製するデバイスに応じ、適宜設定することができるが、下限値としては、たとえば1nm以上であり、3nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがより好ましい。一方、上限値としては、たとえば300nm以下であり、250nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましい。

## 【0029】

また、図1には、ポリイミド層10と半導体層20とが互いに接するように積層された、二層で構成される積層体100が示されているが、本発明の目的を損なわない範囲において、積層体100は、上述のポリイミド層10、半導体層20以外の層を備えることもできる。

たとえば、ポリイミド層10と半導体層20との間に中間層（図示せず）等を設けることができ、この中間層を適切に選択することにより、ポリイミド層10と半導体層20との接着性を向上させること、半導体層20に対するガスバリア性を付与すること等もできる。

また、この中間層は、窒化ケイ素や酸化ケイ素、ポリシランなどで構成される絶縁性を有する層であってもよい。

その他、ポリイミド層10の下部や、半導体層20の上部に、各種機能性を持たせるための層を設けてもよい。

## 【0030】

樹脂組成物（ポリイミド前駆体組成物）

続いて、ポリイミド層10に含まれるポリイミドを作製するために用いられる樹脂組成物について説明する。

本実施態様の樹脂組成物は、典型的にはポリイミド前駆体と溶剤とを含有し、好ましくは、特定のイミダゾール化合物を含有する。

10

20

30

40

50

以下、樹脂組成物に含まれる成分について説明する。

【0031】

<ポリイミド前駆体>

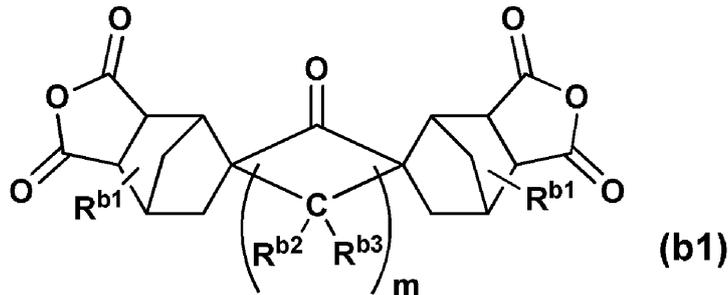
本実施形態の樹脂組成物に含まれるポリイミド前駆体としては、ポリイミドを誘導するポリアミド酸が挙げられる。

このポリイミド前駆体は、ポリイミドを与える公知の材料（またはその組合せ）の中から選択することができるが、生成するポリイミドの透明性を向上させる観点から、以下に示されるものであることが好ましい。

すなわち、本実施形態のポリイミド前駆体としては、所定のジアミン化合物と、下記式（b1）で表されるノルボルナン-2-スピロ- -シクロアルカノン- ' -スピロ- 2 ' ' -ノルボルナン-5, 5 ' ' , 6, 6 ' ' -テトラカルボン酸二無水物類とを含有するモノマー成分、及び下記式（b2）で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0032】

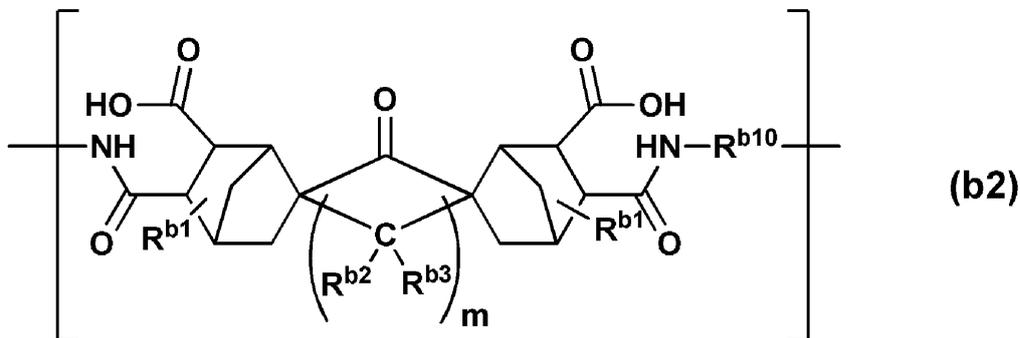
【化1】



（式（b1）中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 $m$ は0～12の整数を示す。）

【0033】

【化2】



（式（b2）中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 $R^{b10}$ は2価の基を示し、 $m$ は0～12の整数を示す。）

【0034】

以下、モノマー成分と、ポリアミド酸とについて説明する。

【0035】

〔モノマー成分〕

ポリイミド前駆体が、モノマー成分を含有する場合、当該モノマー成分は、ジアミン化合物と、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロアルカノン- ' -スピロ- 2 ' ' -ノ

10

20

30

40

50

ルポルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸二無水物類 (以下、「テトラカルボン酸二無水物」とも記す。) とを含む。

以下、モノマー成分が含んでいてもよい成分について説明する。

【0036】

(ジアミン化合物)

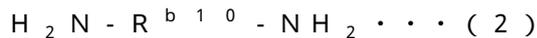
本実施形態におけるジアミン化合物としては、例えば炭素原子数 6 ~ 40 の 2 価の有機基を母核とし、その両末端にアミノ基を合計 2 つ有する化合物を用いることができる。このような母核の化合物を用いると、耐熱性に優れる硬化膜を形成しやすくなる。

このような炭素原子数 6 ~ 40 の 2 価の有機基としては、芳香族環又は脂肪族環を 1 ~ 4 個有する有機基を採用することができる。

10

【0037】

より具体的に、ジアミン化合物は、たとえば下記式 (2) で表される化合物を用いることができる。このような式 (2) で表されるジアミン化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。



(式中、 $R^{b10}$  は、炭素原子数 6 ~ 40 のアリーレン基である。)

【0038】

式 (2) 中の  $R^{b10}$  として選択され得るアリーレン基は、炭素原子数が 6 ~ 40、好ましくは 6 ~ 30、より好ましくは 12 ~ 20 であるアリーレン基である。

アリーレン基の炭素原子数を上記上限値以下とすることで、モノマー成分の溶媒に対する溶解性を向上させることができ、また、アリーレン基の炭素原子数を上記下限値以上とすることで得られるポリイミド樹脂の耐熱性を向上させることができる。

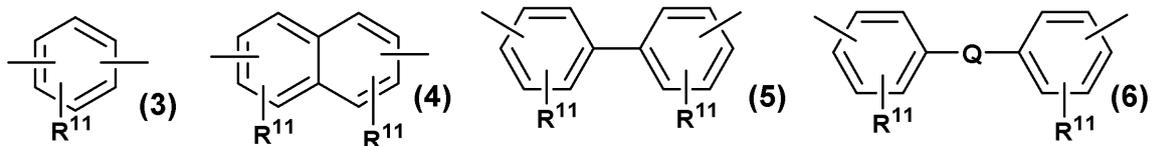
20

【0039】

式 (2) 中の  $R^{b10}$  としては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性と、溶媒への溶解性とのバランスの観点から下記式 (3) ~ (6) で表される基のうちの少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0040】

【化 3】



30

(式 (3) ~ (6) 中、 $R^{11}$  は、水素原子、フッ素原子、クロロ原子、ブロモ原子、水酸基、メチル基、エチル基及びトリフルオロメチル基よりなる群から選択される 1 種を示す。式 (6) 中、Q は、9, 9 - フルオレニリデン基、式:  $-C_6H_4-$ 、 $-CONH-C_6H_4-NHCO-$ 、 $-NHCO-C_6H_4-CONH-$ 、 $-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-$ 、 $-OCO-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-C_6H_4-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$  及び  $-O-C_6H_4-O-$  で表される基よりなる群から選択される 1 種を示す。)

40

【0041】

式 (3) ~ (6) 中の  $R^{11}$  としては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の観点から、水素原子、フッ素原子、クロロ原子、トリフルオロメチル基、メチル基又はエチル基がより好ましく、水素原子およびトリフルオロメチル基が特に好ましい。

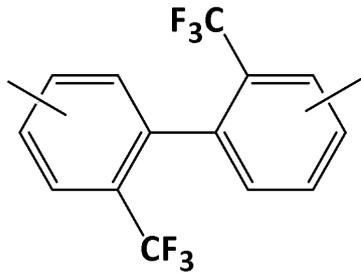
また、トリフルオロメチル基を含む式 (5) で表される基としては、たとえば、以下に

50

示されるような、ビフェニルの結合部のオルト位にトリフルオロメチル基を2つ備えるものが好ましい。

【0042】

【化4】



10

【0043】

式(6)中のQとしては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性と、溶媒への溶解性とのバランスの観点から、9,9-フルオレニリデン基、 $-CONH-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ が好ましく、 $-CONH-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 又は $-O-$ が特に好ましい。

【0044】

式(3)~(6)で表される基の中では、より耐熱性に優れるポリイミド樹脂を得やすい点から、式(5)又は式(6)で表される基がより好ましい。

20

【0045】

式(2)で表される芳香族ジアミンの好適な具体例としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、p-ジアミノベンゼン、m-ジアミノベンゼン、o-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、2,6-ジアミノナフタレン、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)]ビスアニリン、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)]ビスアニリン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン、o-トリジンスルホン、1,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,2-ジメチルプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-ヘキサフルオロプロパン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、4,4''-ジアミノ-p-テルフェニル、1,

30

40

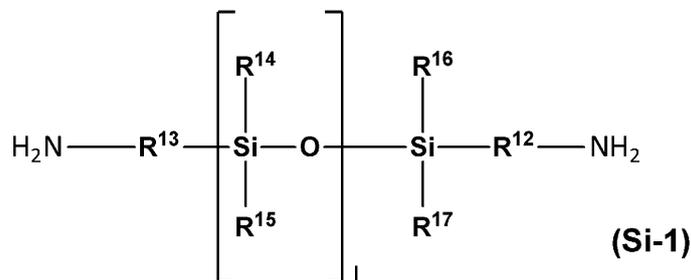
50

4 - ビス - N , N ' - ( 4 ' - アミノフェニル ) テレフタルアミド、N , N ' - ビス ( 4 - アミノベンゾイル ) - p - フェニレンジアミン、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ケトン、4 - アミノフェニル - 4 - アミノベンゾエート、ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) テレフタレート、4 , 4 ' - ビフェノキシ - ビス ( 4 - アミノベンゾエート ) 等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

また、得られるポリイミドの透明性と柔軟性をさらに向上させる観点から、ジアミン化合物としては、以下の式 ( Si - 1 ) で表される化合物も好ましく用いることができる。

【 化 5 】



( 式 ( Si - 1 ) 中、R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> は、それぞれ独立に、単結合又はメチレン基、炭素原子数 2 ~ 20 のアルキレン基、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキレン基、又は炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基等であり、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、及び R<sup>17</sup> は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、炭素原子数 20 以下のアミノ基、-O-R<sup>18</sup> で表される基 ( R<sup>18</sup> は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基 )、炭素原子数 2 ~ 20 の 1 以上のエポキシ基を含む有機基であり、1 は、3 ~ 50 の整数である。 )

【 0 0 4 7 】

式 ( Si - 1 ) 中の R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> における、炭素原子数 2 ~ 20 のアルキレン基としては、耐熱性、残留応力の観点から炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

式 ( Si - 1 ) 中の R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> における、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキレン基としては、耐熱性、残留応力の観点から炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルキレン基が好ましく、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が挙げられる。

式 ( Si - 1 ) 中の R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> における、炭素原子数 6 ~ 20 のアリーレン基としては、耐熱性、残留応力の観点から炭素原子数 6 ~ 12 の芳香族基が好ましく、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

式 ( Si - 1 ) 中の R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、及び R<sup>17</sup> における炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、耐熱性と残留応力の観点から炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

式 ( Si - 1 ) 中の R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、及び R<sup>17</sup> における炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基としては、耐熱性と残留応力の観点から炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルキル基が好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

式 ( Si - 1 ) 中の R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、及び R<sup>17</sup> における炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基としては、耐熱性と残留応力の観点から炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

式 (S i - 1) 中の  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、及び  $R^{17}$  における炭素原子数 20 以下のアミノ基としては、アミノ基、置換したアミノ基（例えば、ビス（トリアルキルシリル）アミノ基）等が挙げられる。

式 (S i - 1) 中の  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、及び  $R^{17}$  における  $-O-R^{18}$  で表される基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基、プロペニルオキシ基（例えば、アリルオキシ基）、及びシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

中でも、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、及び  $R^{17}$  として、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基である。

【0050】

式 (S i - 1) で表される化合物の具体例としては、両末端アミノ変性メチルフェニルシリコーン（例えば信越化学社製の、X - 22 - 1660B - 3（数平均分子量 4, 400 程度）及び X - 22 - 9409（数平均分子量 1, 300 程度））、両末端アミノ変性ジメチルシリコーン（例えば信越化学社製の、X - 22 - 161A（数平均分子量 1, 600 程度）、X - 22 - 161B（数平均分子量 3, 000 程度）及び KF 8012（数平均分子量 4, 400 程度）；東レダウコーニング製の BY 16 - 835U（数平均分子量 900 程度）；並びに JNC 社製のサイラプレーン FM 3311（数平均分子量 1000 程度））等が挙げられる。これらの中で、両末端アミノ変性メチルフェニルシリコーンオイルが、得られるポリイミドの耐薬品性向上及び Tg の向上の観点から特に好ましい。

【0051】

モノマー成分中のジアミン化合物の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

モノマー成分中のジアミン化合物の含有量は、後述するテトラカルボン酸二無水物成分の量 1 モルに対して 0.2 ~ 2 モルである量が好ましく、0.3 ~ 1.2 モルである量がより好ましい。

【0052】

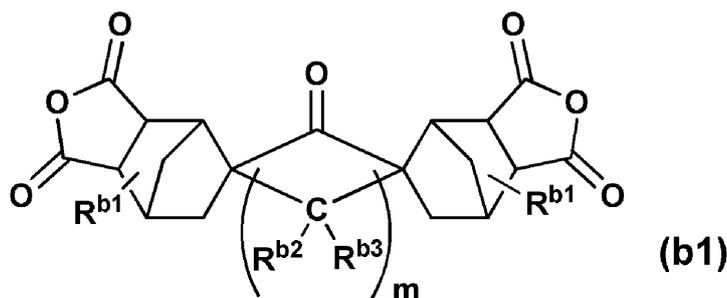
（テトラカルボン酸二無水物）

テトラカルボン酸二無水物としては、導かれるポリイミドとして特定の物性を発現できるもののなかから適宜選択することができる。

このテトラカルボン酸二無水物は母核として、芳香族基を有していても、脂環を有してもよい。

これらのなかでも、より高い透明性を発現しやすい点から、下記式 (b1) で表されるノルボルナン - 2 - スピロ - - シクロアルカノン - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5, 5 ' ' , 6, 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物類が好ましく用いられる。

【化 6】



（式 (b1) 中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び  $R^{b3}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される 1 種を示し、 $m$  は 0 ~ 12 の整数を示す。）

【0053】

式 (b1) 中の  $R^{b1}$  として選択され得るアルキル基は、炭素原子数が 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましい。アルキル基の炭素原子数が 10 以下であることで得られる

10

20

30

40

50

ポリイミド樹脂の耐熱性をより向上させることができる。R<sup>b1</sup>がアルキル基である場合、その炭素原子数は、耐熱性と可とう性とのバランスに優れるポリイミド樹脂を得やすい点から、1～6が好ましく、1～5がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。

R<sup>b1</sup>がアルキル基である場合、当該アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

【0054】

式(b1)中のR<sup>b1</sup>としては、得られるポリイミド樹脂が耐熱性に優れる点から、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましい。テトラカルボン酸二無水物成分の入手や精製が容易である点から、式(b1)中のR<sup>b1</sup>は、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基又はイソプロピル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

10

式(b1)中の複数のR<sup>b1</sup>は、テトラカルボン酸二無水物成分の精製が容易であることから、同一の基であるのが好ましい。

【0055】

式(b1)中のmは0～12の整数を示す。

テトラカルボン酸二無水物成分の精製が容易である点から、mの上限は5が好ましく、3がより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物成分の化学的安定性の点から、mの下限は1が好ましく、2がより好ましい。

式(b1)中のmは、2又は3が特に好ましい。

20

【0056】

式(b1)中のR<sup>b2</sup>、及びR<sup>b3</sup>として選択され得るアルキル基の具体例及び好ましい例としては、R<sup>b1</sup>として選択され得るアルキル基と同様である。

R<sup>b2</sup>、及びR<sup>b3</sup>は、テトラカルボン酸二無水物成分の精製が容易である点から、水素原子、又は炭素原子数1～10(好ましくは1～6、より好ましくは1～5、さらに好ましくは1～4、特に好ましくは1～3)のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

【0057】

式(b1)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロペンタノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物(別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物」)、メチルノルボルナン-2-スピロ- -シクロペンタノン- ' -スピロ-2'' - (メチルノルボルナン)-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロヘキサノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物(別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物」)、メチルノルボルナン-2-スピロ- -シクロヘキサノン- ' -スピロ-2'' - (メチルノルボルナン)-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロプロパノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロブタノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロヘプタノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロオクタノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロノナノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロデカノン- ' -スピロ-2'' -ノルボルナン-5,5'', 6,6'' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロウ

30

40

50

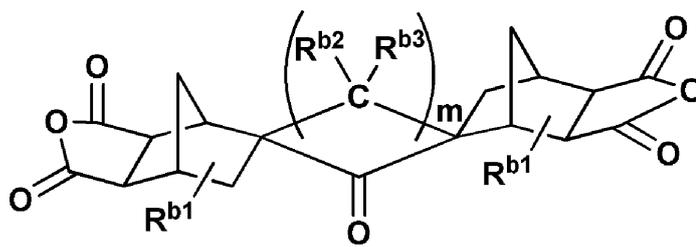
ンデカノン - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5 , 5 ' ' , 6 , 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - ' - シクロドデカノン - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5 , 5 ' ' , 6 , 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - ' - シクロトリデカノン - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5 , 5 ' ' , 6 , 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - ' - シクロペンタデカノン - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5 , 5 ' ' , 6 , 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - (メチルシクロペンタノン) - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5 , 5 ' ' , 6 , 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン - 2 - スピロ - (メチルシクロヘキサノン) - ' - スピロ - 2 ' ' - ノルボルナン - 5 , 5 ' ' , 6 , 6 ' ' - テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

10

## 【0058】

また、式 ( b 1 ) で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、フィルム特性、熱物性、機械物性、光学特性、電気特性の調整の観点から、下記式 ( b 1 - 1 ) :

## 【化7】



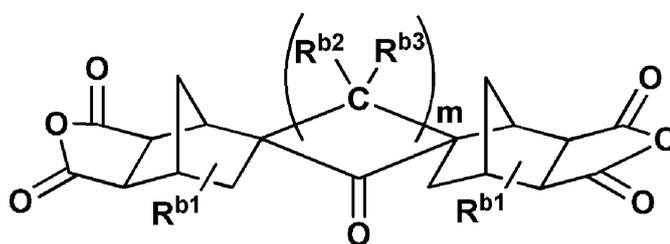
(b1-1)

20

(式 ( b 1 - 1 ) 中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{b3}$ 、 $m$ は、式 ( b 1 ) 中の $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{b3}$ 、 $m$ と同義である。)

で表される化合物及び下記式 ( b 1 - 2 ) :

## 【化8】



(b1-2)

30

(式 ( b 1 - 2 ) 中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{b3}$ 、 $m$ は、式 ( b 1 ) 中の $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{b3}$ 、 $m$ と同義である。)

で表される化合物のうち少なくとも1種を含有し、且つ、これら二種の化合物の総量が、テトラカルボン酸二無水物全量に対して、30モル%以上であるものが好ましい。

## 【0059】

式 ( b 1 - 1 ) で表される化合物は、2つのノルボルナン基がトランス配置し且つ該2つのノルボルナン基のそれぞれに対してシクロアルカノンのカルボニル基がエンドの立体配置となる式 ( b 1 ) で表されるテトラカルボン酸二無水物の異性体である。

式 ( b 1 - 2 ) で表される化合物は、2つのノルボルナン基がシス配置し且つ該2つのノルボルナン基のそれぞれに対してシクロアルカノンのカルボニル基がエンドの立体配置

40

50

となる式 ( b 1 ) で表されるテトラカルボン酸二無水物の異性体である。

なお、このような異性体を上記比率で含有するテトラカルボン酸二無水物の製造方法も特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 4 7 6 0 号パンフレットに記載の方法等を適宜採用してもよい。

【 0 0 6 0 】

モノマー成分は、上記のテトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物を含んでいてもよい。

上記のテトラカルボン酸二無水物の量と、その他のテトラカルボン酸二無水物の量との合計であるテトラカルボン酸二無水物成分の総量に対する、上記のテトラカルボン酸二無水物の量の比率は、たとえば 5 0 質量% 以上であり、7 0 質量% 以上が好ましく、9 0 質量% 以上がより好ましく、1 0 0 質量% であるのが特に好ましい。

10

テトラカルボン酸二無水物成分の総量と、ジアミン化合物との量関係は、前述の通りである。

【 0 0 6 1 】

( その他のテトラカルボン酸二無水物 )

モノマー成分は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記のテトラカルボン酸二無水物とともに、テトラカルボン酸二無水物以外のその他のテトラカルボン酸二無水物を含んでいてもよい。

【 0 0 6 2 】

その他のテトラカルボン酸二無水物類の好適な例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボルナン - 2 - 酢酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5 - メチル - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] - フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - ( テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル ) - ナフト [ 1, 2 - c ] - フラン - 1, 3 - ジオン、5 - ( 2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラル ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] - ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、( 4 H, 8 H ) - デカヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸二無水物、ペンタシクロ [ 9 . 2 . 1 . 1 <sup>4</sup> . 7 . 0 <sup>2</sup> . 1 <sup>0</sup> . 0 <sup>3</sup> . 8 ] - ペンタデカン - 5, 6, 1 2, 1 3 - テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェノキシ ) ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェノキシ ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェノキシ ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、4, 4' - ( 2, 2 - ヘキサフルオロイソプロピリデン ) ジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス ( フタル酸 ) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス ( トリフェニルフタル酸 ) 二無水物、m - フェニレン - ビス ( トリフェニ

20

30

40

50

ルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

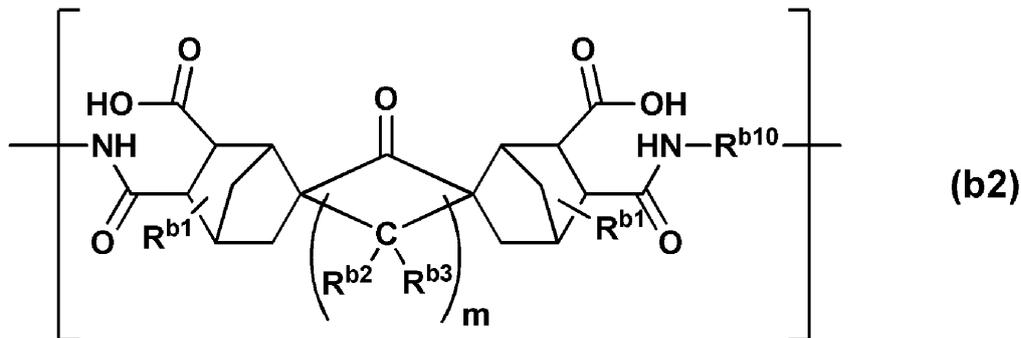
なお、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用する場合は、形成される膜の着色を防止するため、その使用量は形成される膜が十分な透明性を有することが可能となるような範囲内で適宜変更されるのが好ましい。

【0063】

〔ポリアミド酸〕

前述の式(b1)で表されるテトラカルボン酸二無水物類を用いた場、下記式(b2)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸が得られる。

【化9】



(式(b2)中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 $R^{b10}$ は2価の基を示し、 $m$ は0~12の整数を示す。)

上記式(b2)中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{b3}$ 、及び $m$ の具体例及び好ましい例としては、上記式(b1)における $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{b3}$ 、及び $m$ と同様のものを挙げることができる。

$R^{b10}$ としては、上記式(2)における $R^{b10}$ と同様のものであることが好ましい。

【0064】

ポリアミド酸の製造方法は特に限定されない。ポリアミド酸は、典型的には前述のジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物成分との反応により製造され得る。

ポリアミド酸は、前述の化合物とジアミン化合物とから誘導される単位と、及び化合物とジアミン化合物とから誘導される単位とを、化合物及び化合物と同様のモル比率で含有するのが好ましい。

【0065】

ポリアミド酸を合成する際の、ジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物成分の比率は、モノマー成分について説明したジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物成分の比率と同様である。

【0066】

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン化合物との反応は、通常、有機溶剤中で行われる。テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン化合物との反応に使用される有機溶剤は、ジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物成分を溶解させることができ、ジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物成分と反応しないものであれば特に限定されない。有機溶剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0067】

テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応に用いる有機溶剤としては、例え

ば、後述の溶剤（S）を好ましく用いることができる。

かかる有機溶剤の中では、生成するポリアミド酸の溶剤（S）への溶解性から、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤が好ましい。

【0068】

ポリアミド酸合成時に、有機溶剤は、例えば、テトラカルボン酸二無水物成分の質量とジアミン化合物の質量の合計が、反応液中0.1~50質量%、好ましくは10~30質量%である量が用いられる。

【0069】

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン化合物とを反応させる際には、反応速度向上と高重合度のポリアミド酸を得るという観点から、有機溶媒中に塩基化合物をさらに添加してもよい。

このような塩基性化合物としては特に制限されないが、例えば、トリエチルアミン、テトラブチルアミン、テトラヘキシルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、ピリジン、イソキノリン、-ピコリン、1-メチルピペリジン等が挙げられる。

このような塩基化合物の使用量は、テトラカルボン酸二無水物成分1当量に対して、0.001~10当量が好ましく、0.01~0.1当量がより好ましい。

【0070】

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン化合物とを反応させる際の反応温度は、反応が良好に進行する限り、特に制限されないが、0~100℃が好ましく、15~30℃が更に好ましい。反応は、不活性ガス雰囲気下で行われるのが好ましい。反応時間も特に制限されないが、例えば、10~48時間が好ましい。

【0071】

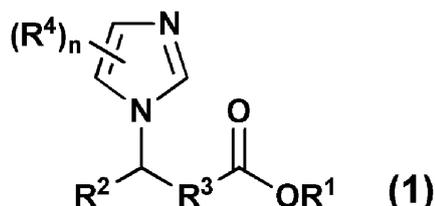
<イミダゾール化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、ポリイミド前駆体成分のほか、イミダゾール化合物を含むことが好ましい。

このイミダゾール化合物としては、下記式（1）で表されるものを用いることが好ましい。定かなものではないが、この式（1）で表されるイミダゾール化合物を用いることにより、ポリイミド前駆体成分の重合反応と閉環反応について適切な反応速度とすることができ、破断伸び等の物性の向上を図ることができる。

【0072】

【化10】



（式（1）中、R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基であり、R<sup>2</sup>は置換基を有してもよい芳香族基であり、R<sup>3</sup>は置換基を有してもよいアルキレン基であり、R<sup>4</sup>は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、nは0~3の整数である。）

【0073】

式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はアルキル基である。 $R^1$ がアルキル基である場合、当該アルキル基は、直鎖アルキル基であっても、分岐鎖アルキル基であってもよい。当該アルキル基の炭素原子数は特に限定されないが、1~20が好ましく、1~10が好ましく、1~5がより好ましい。

【0074】

$R^1$ として好適なアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチル-*n*-ヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、及び*n*-イコシル基が挙げられる。

10

【0075】

式(1)中、 $R^2$ は、置換基を有してもよい芳香族基である。置換基を有してもよい芳香族基は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基でもよく、置換基を有してもよい芳香族複素環基でもよい。

【0076】

芳香族炭化水素基の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。芳香族炭化水素基は、単環式の芳香族基であってもよく、2以上の芳香族炭化水素基が縮合して形成されたものであってもよく、2以上の芳香族炭化水素基が単結合により結合して形成されたものであってもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アンスリル基、フェナンスレニル基が好ましい。

20

【0077】

芳香族複素環基の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。芳香族複素環基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。芳香族複素環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、及びベンゾイミダゾリル基が好ましい。

【0078】

フェニル基、多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基が挙げられる。フェニル基、多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基が複数の置換基を有する場合、当該複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

30

【0079】

芳香族基が有する置換基が有機基である場合、当該有機基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、及びアラルキル基等が挙げられる。この有機基は、該有機基中にヘテロ原子等の炭化水素基以外の結合や置換基を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。この有機基は、通常は1価であるが、環状構造を形成する場合等には、2価以上の有機基となり得る。

40

【0080】

芳香族基が隣接する炭素原子上に置換基を有する場合、隣接する炭素原子上に結合する2つの置換基はそれが結合して環状構造を形成してもよい。環状構造としては、脂肪族炭化水素環や、ヘテロ原子を含む脂肪族環が挙げられる。

【0081】

芳香族基が有する置換基が有機基である場合に、当該有機基に含まれる結合は本発明の効果が損なわれない限り特に限定されず、有機基は、酸素原子、窒素原子、珪素原子等のヘテロ原子を含む結合を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含む結合の具体例としては、エ

50

ーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合（ $-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$ ；Rは水素原子又は有機基を示す）、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合、アゾ結合等が挙げられる。

【0082】

有機基が有してもよいヘテロ原子を含む結合としては、式(1)で表されるイミダゾール化合物の耐熱性の観点から、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、アミノ結合（ $-NR-$ ；Rは水素原子又は1価の有機基を示す）ウレタン結合、イミノ結合（ $-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$ ；Rは水素原子又は1価の有機基を示す）、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合が好ましい。

10

【0083】

有機基が炭化水素基以外の置換基である場合、炭化水素基以外の置換基の種類は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。炭化水素基以外の置換基の具体例としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアルミニウム基、モノアリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、アルキルエーテル基、アルケニルエーテル基、アルキルチオエーテル基、アルケニルチオエーテル基、アリアルエーテル基、アリアルチオエーテル基等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素原子は、炭化水素基によって置換されていてもよい。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。

20

【0084】

フェニル基、多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基が有する置換基としては、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数1~12のアリアル基、炭素原子数1~12のアルコキシ基、炭素原子数1~12のアリアルオキシ基、炭素原子数1~12のアリアルアミノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0085】

$R^2$ としては、式(1)で表されるイミダゾール化合物を安価且つ容易に合成でき、イミダゾール化合物の水や有機溶剤に対する溶解性が良好であることから、それぞれ置換基を有してもよいフェニル基、フリル基、チエニル基が好ましい。

30

【0086】

式(1)中、 $R^3$ は、置換基を有してもよいアルキレン基である。アルキレン基が有していてもよい置換基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。アルキレン基が有していてもよい置換基の具体例としては、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、及びハロゲン原子等が挙げられる。アルキレン基は、直鎖アルキレン基であっても、分岐鎖アルキレン基であってもよく、直鎖アルキレン基が好ましい。アルキレン基の炭素原子数は特に限定されないが、1~20が好ましく、1~10が好ましく、1~5がより好ましい。なお、アルキレン基の炭素原子数には、アルキレン基に結合する置換基の炭素原子を含まない。

40

【0087】

アルキレン基に結合する置換基としてのアルコキシ基は、直鎖アルコキシ基であっても、分岐鎖アルコキシ基であってもよい。置換基としてのアルコキシ基の炭素原子数は特に限定されないが、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が特に好ましい。

【0088】

アルキレン基に結合する置換基としてのアミノ基は、モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基であってもよい。モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基に含まれるアルキル基は、直鎖アルキル基であっても分岐鎖アルキル基であってもよい。モノアルキ

50

ルアミノ基又はジアルキルアミノ基に含まれるアルキル基の炭素原子数は特に限定されないが、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。

【0089】

式(1)中の $R^3$ として好適なアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エタン-1,2-ジイル基、*n*-プロパン-1,3-ジイル基、*n*-プロパン-2,2-ジイル基、*n*-ブタン-1,4-ジイル基、*n*-ペンタン-1,5-ジイル基、*n*-ヘキサン-1,6-ジイル基、*n*-ヘプタン-1,7-ジイル基、*n*-オクタン-1,8-ジイル基、*n*-ノナン-1,9-ジイル基、*n*-デカン-1,10-ジイル基、*n*-ウンデカン-1,11-ジイル基、*n*-ドデカン-1,12-ジイル基、*n*-トリデカン-1,13-ジイル基、*n*-テトラデカン-1,14-ジイル基、*n*-ペンタデカン-1,15-ジイル基、*n*-ヘキサデカン-1,16-ジイル基、*n*-ヘプタデカン-1,17-ジイル基、*n*-オクタデカン-1,18-ジイル基、*n*-ノナデカン-1,19-ジイル基、及び*n*-イコサン-1,20-ジイル基が挙げられる。

10

【0090】

式(1)中の $R^4$ は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、*n*は0～3の整数である。*n*が2～3の整数である場合、複数の $R^4$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

【0091】

式(1)中の $R^4$ が有機基である場合、当該有機基は、 $R^2$ について、芳香族基が置換基として有していてもよい有機基と同様である。

20

【0092】

式(1)中の $R^4$ が有機基である場合、有機基としては、アルキル基、芳香族炭化水素基、及び芳香族複素環基が好ましい。アルキル基としては、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、及びイソプロピル基がより好ましい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アンスリル基、及びフェナンスレニル基が好ましく、フェニル基、及びナフチル基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族複素環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、及びベンゾイミダゾリル基が好ましく、フリル基、及びチエニル基がより好ましい。

30

【0093】

式(1)中の $R^4$ がアルキル基である場合、アルキル基のイミダゾール環上での結合位置は、2位、4位、5位のいずれも好ましく、2位がより好ましい。 $R^4$ が芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基である場合、これらの基のイミダゾール上での結合位置は、2位が好ましい。

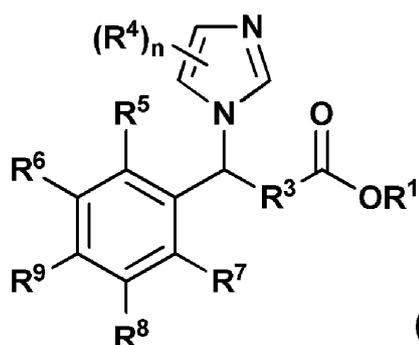
【0094】

上記式(1)で表されるイミダゾール化合物の中では、安価且つ容易に合成可能であり、水や有機溶剤に対する溶解性に優れる点から、下記式(1-1)で表される化合物が好ましく、式(1-1)で表され、 $R^3$ がメチレン基である化合物がより好ましい。

40

【0095】

【化 1 1】



10

(式(1-1)中、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $n$ は、式(1)と同様であり、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基であり、ただし、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。)

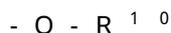
【0096】

20

式(1-1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ が有機基である場合、当該有機基は、式(1)における $R^2$ が置換基として有する有機基と同様である。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び $R^8$ は、イミダゾール化合物の溶剤(S)に対する溶解性の点から水素原子であるのが好ましい。

【0097】

中でも、式(1)中の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び $R^9$ のうち少なくとも1つは、下記置換基であることが好ましく、 $R^9$ が下記置換基であるのが特に好ましい。 $R^9$ が下記置換基である場合、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び $R^8$ は水素原子であるのが好ましい。



( $R^{10}$ は水素原子又は有機基である。)

30

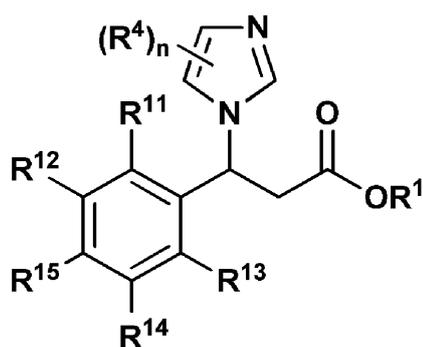
【0098】

$R^{10}$ が有機基である場合、当該有機基は、式(1)における $R^2$ が置換基として有する有機基と同様である。 $R^{10}$ としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数1~8のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1~3のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0099】

上記式(1-1)で表される化合物の中では、下記式(1-1-1)で表される化合物が好ましい。

## 【化 1 2】



10

(式(1-1-1)において、 $R^1$ 、 $R^4$ 、及び $n$ は、式(1)と同様であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、及び $R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基であり、ただし、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、及び $R^{15}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。)

20

## 【0100】

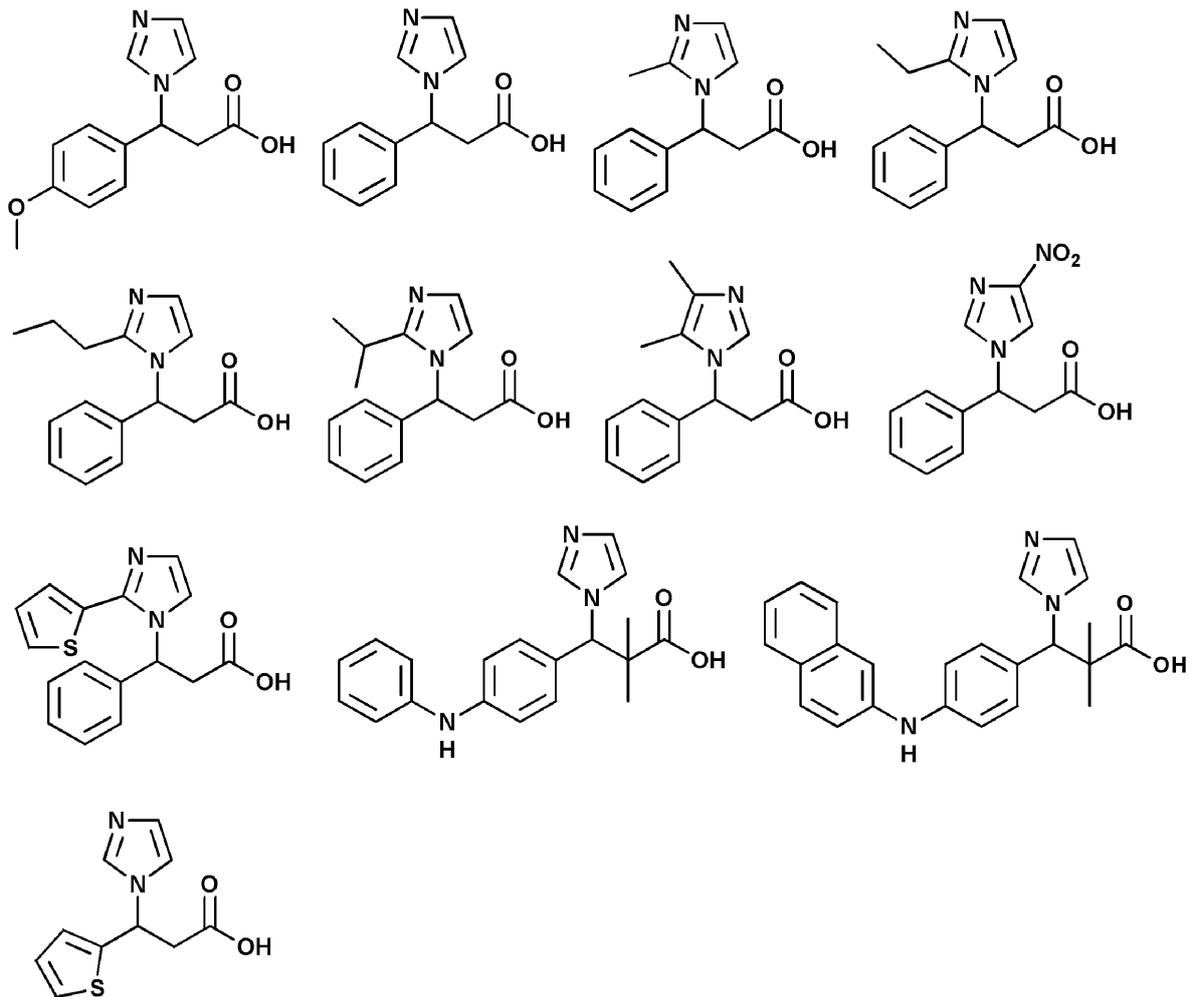
式(1-1-1)で表される化合物の中でも、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、及び $R^{15}$ のうち少なくとも1つが、前述の $-O-R^0$ で表される基であることが好ましく、 $R^{15}$ が $-O-R^0$ で表される基であるのが特に好ましい。 $R^{15}$ が $-O-R^0$ で表される基である場合、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及び $R^{14}$ は水素原子であるのが好ましい。

## 【0101】

式(1)で表されるイミダゾール化合物の好適な具体例としては、以下のものが挙げられる。

30

## 【化 1 3】



10

20

30

## 【0102】

樹脂組成物における、イミダゾール化合物の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。イミダゾール化合物の含有量は、前述のポリイミド前駆体成分100質量部に対して、例えば1質量部以上であり、上限は特に限定されないが、例えば60質量部以下である。5～50質量部がより好ましく、10～40質量部が特に好ましい。かかる範囲の量のイミダゾール化合物を用いることにより、耐熱性を損なうことなく、引張強度及び破断伸びに優れるポリイミド膜を形成しやすくなる。

## 【0103】

< 溶剤 (S) >

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物は、典型的には、溶剤 (S) を含有する。ポリイミド前駆体組成物は、膜を形成可能である限り、固体を含むペーストであってもよく、溶液であってもよい。均質で平滑な膜を形成しやすい点で、ポリイミド前駆体組成物は溶液であるのが好ましい。溶剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

40

## 【0104】

溶剤 (S) の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で、特に限定されない。好適な溶剤 (S) の例としては、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、ピリジン、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレア (TMU) 等の含窒素極性溶剤； - プ

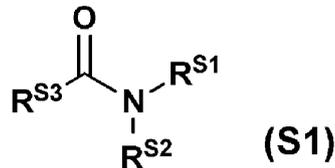
50

ロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、及び $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン系極性溶剤；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルホスホリクトリアミド；アセトニトリル；乳酸エチル、及び乳酸ブチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブアセテート、及びエチルセルソルブアセテート、グライム等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が挙げられる。

【0105】

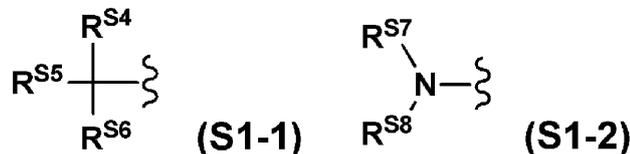
溶剤は、また、下記式(S1)で表される化合物を含むのが好ましい。

【化14】



(式(S1)中、 $\text{R}^{\text{S}1}$ 及び $\text{R}^{\text{S}2}$ は、それぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基であり、 $\text{R}^{\text{S}3}$ は下記式(S1-1)又は下記式(S1-2)：

【化15】



で表される基である。式(S1-1)中、 $\text{R}^{\text{S}4}$ は、水素原子又は水酸基であり、 $\text{R}^{\text{S}5}$ 及び $\text{R}^{\text{S}6}$ は、それぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基である。式(S1-2)中、 $\text{R}^{\text{S}7}$ 及び $\text{R}^{\text{S}8}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数1~3のアルキル基である。) 30

【0106】

式(S1)で表される化合物のうち、 $\text{R}^{\text{S}3}$ が式(S1-1)で表される基である場合の具体例としては、N,N,2-トリメチルプロピオンアミド、N-エチル,N,2-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジエチル-2-メチルプロピオンアミド、N,N,2-トリメチル-2-ヒドロキシプロピオンアミド、N-エチル-N,2-ジメチル-2-ヒドロキシプロピオンアミド、及びN,N-ジエチル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオンアミド等が挙げられる。

【0107】

式(S1)で表される化合物のうち、 $\text{R}^{\text{S}3}$ が式(S1-2)で表される基である場合の具体例としては、N,N,N',N'-テトラメチルウレア、N,N,N',N'-テトラエチルウレア等が挙げられる。

【0108】

式(S1)で表される化合物の例のうち、特に好ましいものとしては、N,N,2-トリメチルプロピオンアミド、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレアが好ましい。N,N,2-トリメチルプロピオンアミドの大気圧下での沸点は175℃であって、N,N,N',N'-テトラメチルウレアの大気圧下での沸点は177℃である。このように、N,N,2-トリメチルプロピオンアミド、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレアは、モノマー成分及びポリアミド酸を溶解可能な溶媒の中では比較的沸点が低い。

このため、N,N,2-トリメチルプロピオンアミド、及びN,N,N',N'-テト 50

10

20

30

40

50

ラメチルウレアから選択される少なくとも1種を含む溶剤(S)を含有するポリイミド前駆体組成物を用いると、ポリイミド膜形成時の加熱において、生成するポリイミド膜中に溶剤が残存しにくく、得られるポリイミド膜の引張伸度の低下等を招きにくい。

【0109】

さらに、N,N,2-トリメチルプロピオンアミド、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレアは、EU(欧州連合)でのREACH規則において、有害性が懸念される物質であるSVHC(Substance of Very High Concern、高懸念物質)に指定されていないように、有害性が低い物質である点でも有用である。

【0110】

溶剤(S)中の、式(S1)で表される化合物の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。溶剤の質量に対する式(S1)で表される化合物の比率は、典型的には、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%であるのが最も好ましい。

【0111】

ポリイミド前駆体組成物中の溶剤(S)の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。ポリイミド前駆体組成物中の溶剤(S)の含有量は、ポリイミド前駆体組成物中の固形分含有量に応じて適宜調整される。ポリイミド前駆体組成物中の固形分含有量は、例えば、1~80質量%であり、5~70質量%が好ましく、10~60質量%がより好ましい。

【0112】

<その他の成分>

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記成分以外にその他の成分を含んでもよい。その他の成分の例としては、塩基発生剤成分、モノマー等の重合性成分、界面活性剤、可塑剤、粘度調整剤、消泡剤、及び着色剤等が挙げられる。

【0113】

<ケイ素含有化合物>

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物は、上で説明した成分に加えて、ケイ素含有樹脂、ケイ素含有樹脂前駆体、及びシランカップリング剤からなる群より選択される1種以上のケイ素含有化合物を含んでもよい。ケイ素含有樹脂としては、例えばシロキサン樹脂又はポリシランが挙げられる。ケイ素含有樹脂前駆体としては、例えばシロキサン樹脂又はポリシランの原料モノマーとなるシラン化合物が挙げられる。

【0114】

ポリイミド前駆体組成物が、ケイ素含有化合物を含む場合、ポリイミド前駆体組成物又はポリイミド前駆体組成物を用いて形成されるポリイミド樹脂と、被塗布体との密着性が良好である。この効果は、被塗布体の材質がガラスである場合に顕著である。被塗布体に密着させることができるので、ポリイミド膜形成のプロセスマージン(プロセス余裕度)が向上する。また、ポリイミド前駆体組成物がケイ素含有化合物を含むと、後述のUVレーザーによる剥離工程の際、被塗布体からのポリイミド膜の剥離性を向上させるためにUVレーザーの露光量を高くした場合でも、剥離時の白濁が抑制されやすい。被塗布体としては、支持体であってもよい。

【0115】

なお、ケイ素含有化合物をポリイミド前駆体組成物に添加するか否か、ケイ素含有添加物を添加する場合のケイ素含有化合物の使用量等は、ポリイミド前駆体組成物を用いて形成されるポリイミド膜の用途に応じて適宜決定される。

例えば、後述するレーザー剥離工程を設けない場合には、ポリイミド膜と、基板等の支持体との密着性が低いほうが、ポリイミド膜の支持体からの剥離が容易であるのが好ましい。この場合、ポリイミド前駆体組成物にケイ素含有化合物を添加しないか、ポリイミド前駆体組成物へのケイ素含有化合物の添加量が少量であるのが好ましい。

他方、レーザー剥離工程を設ける場合、加工プロセスの途中で、ポリイミド前駆体組成

10

20

30

40

50

物の膜やポリイミド膜が支持体から剥離しないことが望まれる。この場合、プロセスマージンを広げられる点から、ポリイミド前駆体組成物に、ケイ素含有組成物を積極的に添加して、ポリイミド前駆体組成物の膜やポリイミド膜の支持体への密着性を高めるのが好ましい。

【0116】

以下、シロキサン樹脂、ポリシラン、及びシランカップリング剤について順に説明する。

【0117】

[シロキサン樹脂]

シロキサン樹脂は、公知の材料の中から適宜選択すればよいが、たとえば、以下説明するシラン化合物よりなる群から選択される少なくとも1種のシラン化合物を加水分解及び縮合させることにより得られるシロキサン樹脂を用いることができる。シラン化合物はシラン化合物組成物に含有された状態で加水分解及び縮合されてもよい。

10

【0118】

シロキサン樹脂としては、例えば下記式(c1)で表されるシラン化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂が好適に使用される。



【0119】

式(c1)において、 $R^{c1}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、 $R^{c2}$ はアルキル基又はフェニル基を表し、 $p$ は2~4の整数を表す。 $Si$ に複数の $R^{c1}$ が結合している場合、該複数の $R^{c1}$ は同じであっても異なってもよい。また $Si$ に結合している複数の $(OR^{c2})$ 基は同じであっても異なってもよい。

20

【0120】

また、 $R^{c1}$ としてのアルキル基は、好ましくは炭素原子数1~20の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。

$R^{c1}$ としてのアルケニル基は、好ましくは炭素原子数2~20の直鎖状又は分岐状のアルケニル基であり、より好ましくは炭素原子数2~4の直鎖状又は分岐状のアルケニル基である。

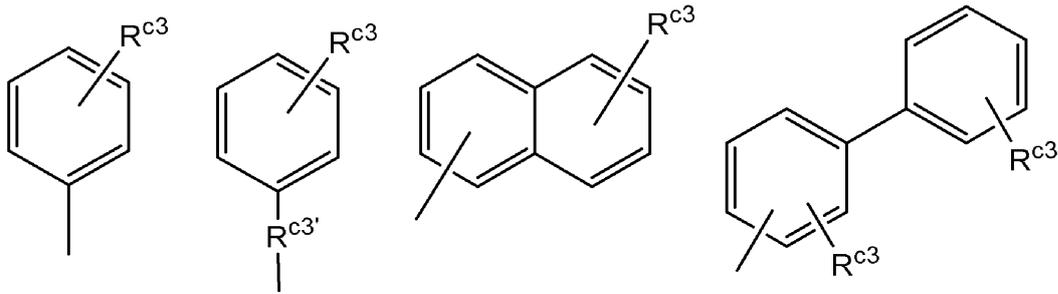
30

【0121】

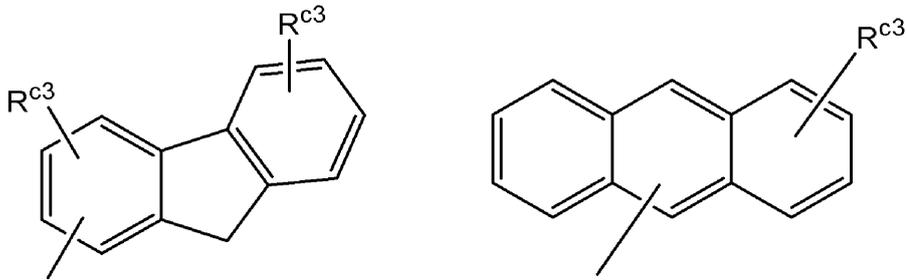
$R^{c1}$ がアリール基、又はアラルキル基である場合、これらの基に含まれるアリール基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。アリール基の好適な例としては、下記式の基が挙げられる。

【0122】

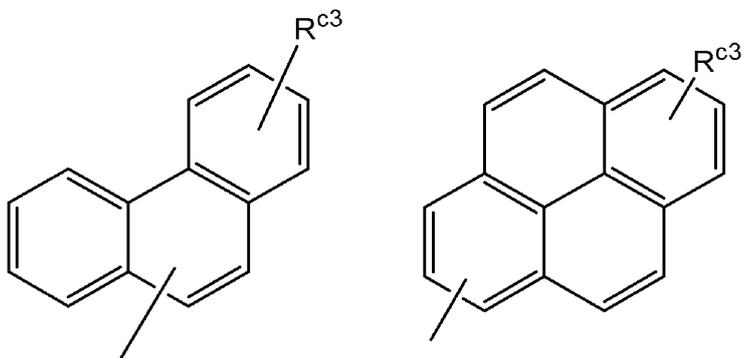
## 【化16】



10



20

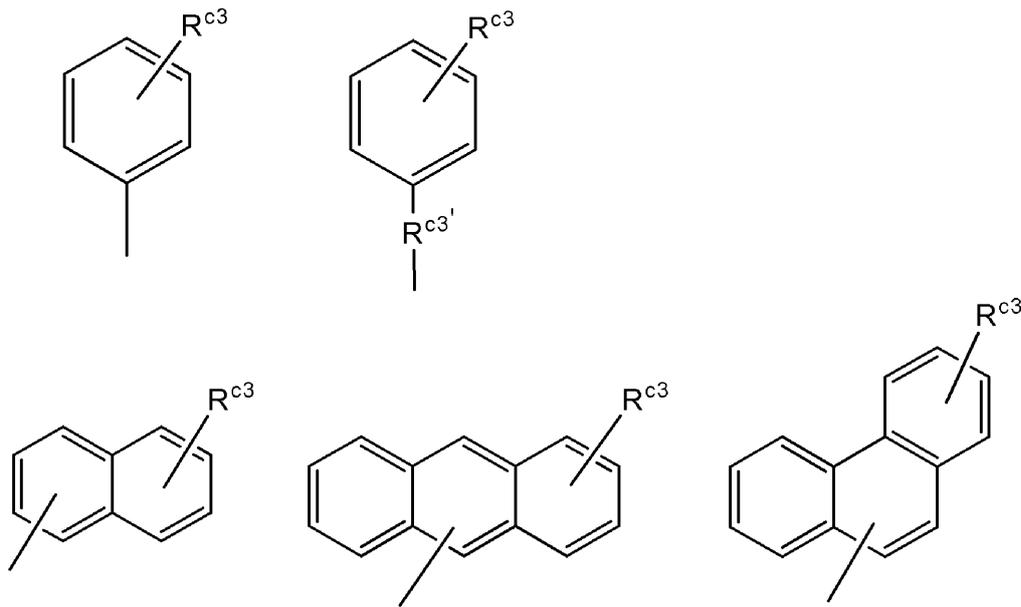


30

## 【0123】

上記式の基の中では、下記式の基が好ましい。

## 【化 17】



10

## 【0124】

上記式中、 $R^{c3}$  は、水素原子；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等の炭化水素基である。上記式中、 $R^{c3'}$  は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基である。

20

## 【0125】

$R^{c1}$  がアリール基又はアラルキル基である場合の好適な具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピフェニル基、フルオレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

## 【0126】

アリール基又はアラルキル基に含まれるベンゼン環の数は1～3個であることが好ましい。ベンゼン環の数が1～3個であると、シロキサン樹脂の製造性が良好であり、シロキサン樹脂の重合度の上昇により焼成時の揮発が抑制され、ポリイミド膜の形成が容易である。アリール基又はアラルキル基は、置換基として水酸基を有していてもよい。

30

## 【0127】

また、 $R^{c2}$  としてのアルキル基は好ましくは炭素原子数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 $R^{c2}$  としてのアルキル基の炭素原子数は、特に加水分解速度の点から1又は2が好ましい。

式(c1)におけるpが4の場合のシラン化合物(i)は下記式(c2)で表される。  
 $Si(OR^{c4})_a(OR^{c5})_b(OR^{c6})_c(OR^{c7})_d \cdots$  (c2)

## 【0128】

式(c2)中、 $R^{c4}$ 、 $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$  及び  $R^{c7}$  は、それぞれ独立に上記  $R^{c2}$  と同じアルキル基又はフェニル基を表す。

40

## 【0129】

a、b、c 及び d は、0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ b ≤ 4、0 ≤ c ≤ 4、0 ≤ d ≤ 4 であって、且つ a + b + c + d = 4 の条件を満たす整数である。

## 【0130】

式(c1)におけるpが3の場合のシラン化合物(ii)は下記式(c3)で表される。

$R^{c8}Si(OR^{c9})_e(OR^{c10})_f(OR^{c11})_g \cdots$  (c3)

## 【0131】

50

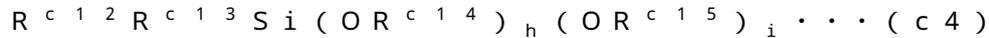
式(c3)中、 $R^{c8}$ は水素原子、上記 $R^{c1}$ と同じアルキル基、アリアル基、又はアラルキル基を表す。 $R^{c9}$ 、 $R^{c10}$ 、及び $R^{c11}$ は、それぞれ独立に上記 $R^{c2}$ と同じアルキル基又はフェニル基を表す。

【0132】

$e$ 、 $f$ 、及び $g$ は、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ であって、且つ $e + f + g = 3$ の条件を満たす整数である。

【0133】

式(c1)における $p$ が2の場合のシラン化合物( $i_1 i_2$ )は下記式(c4)で表される。



10

【0134】

式(c4)中、 $R^{c12}$ 及び $R^{c13}$ は水素原子、上記 $R^{c1}$ と同じアルキル基、アリアル基、又はアラルキル基を表す。 $R^{c14}$ 、及び $R^{c15}$ は、それぞれ独立に上記 $R^{c2}$ と同じアルキル基又はフェニル基を表す。

【0135】

$h$ 及び $i$ は、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$ であって、且つ $h + i = 2$ の条件を満たす整数である。

【0136】

シラン化合物( $i_1$ )の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリペンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられ、中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

20

30

【0137】

シラン化合物( $i_1$ )の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリペンチルオキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノメトキシシラン、ジペンチルオキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノプロポキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノペンチルオキシジエトキシシラン、及びモノフェニルオキシジエトキシシラン等のヒドロシラン化合物；

40

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリペンチルオキシシラン、メチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びメチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のメチルシラン化合物；

50

エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリペンチルオキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びエチルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のエチルシラン化合物；

プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリペンチルオキシシラン、及びプロピルトリフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジペンチルオキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びプロピルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のプロピルシラン化合物；

ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリペンチルオキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びブチルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のブチルシラン化合物；

フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリペンチルオキシシラン、フェニルトリフェニルオキシシラン、フェニルモノメトキシジエトキシシラン、フェニルモノメトキシジプロポキシシラン、フェニルモノメトキシジペンチルオキシシラン、フェニルモノメトキシジフェニルオキシシラン、フェニルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びフェニルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のフェニルシラン化合物；

【 0 1 3 8 】

ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、ヒドロキシフェニルトリエトキシシラン、ヒドロキシフェニルトリプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルトリペンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルトリフェニルオキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジエトキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びヒドロキシフェニルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のヒドロキシフェニルシラン化合物；

ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、ナフチルトリプロポキシシラン、ナフチルトリペンチルオキシシラン、ナフチルトリフェニルオキシシラン、ナフチルモノメトキシジエトキシシラン、ナフチルモノメトキシジプロポキシシラン、ナフチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ナフチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ナフチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びナフチルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のナフチルシラン化合物；

ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ベンジルトリプロポキシシラン、ベンジルトリペンチルオキシシラン、ベンジルトリフェニルオキシシラン、ベンジルモノメトキシジエトキシシラン、ベンジルモノメトキシジプロポキシシラン、ベンジルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ベンジルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ベンジルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びベンジルモノメトキシモノエトキシモノプトキシシラン等のベンジルシラン化合物；

ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、ヒドロキシベンジルトリエトキシシラン、ヒドロキシベンジルトリプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルトリペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルトリフェニルオキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジエトキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジフェニルオキ

10

20

30

40

50

シシラン、ヒドロキシベンジルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びヒドロキシベンジルモノメトキシモノエトキシモノプロポキシシラン等のヒドロキシベンジルシラン化合物；

；  
が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

シラン化合物 ( i i i ) の具体例としては、

ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジベンチルオキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシベンチルオキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシベンチルオキシシラン、及びエトキシフェニルオキシシラン等のヒドロシラン化合物；

10

メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシベンチルオキシシラン、メチルエトキシプロポキシシラン、メチルジプロポキシシラン、メチルジベンチルオキシシラン、メチルジフェニルオキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン等のメチルヒドロシラン化合物；

エチルジメトキシシラン、エチルメトキシエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルメトキシベンチルオキシシラン、エチルエトキシプロポキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルジベンチルオキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、エチルメトキシフェニルオキシシラン等のエチルヒドロシラン化合物；

20

プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルメトキシプロポキシシラン、プロピルメトキシベンチルオキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジプロポキシシラン、プロピルジベンチルオキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、プロピルメトキシフェニルオキシシラン等のプロピルヒドロシラン化合物；

ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルメトキシプロポキシシラン、ブチルメトキシベンチルオキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルジベンチルオキシシラン、ブチルジフェニルオキシシラン、ブチルメトキシフェニルオキシシラン等のブチルヒドロシラン化合物；

30

フェニルジメトキシシラン、フェニルメトキシエトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、フェニルメトキシプロポキシシラン、フェニルメトキシベンチルオキシシラン、フェニルエトキシプロポキシシラン、フェニルジプロポキシシラン、フェニルジベンチルオキシシラン、フェニルジフェニルオキシシラン、フェニルメトキシフェニルオキシシラン等のフェニルヒドロシラン化合物；

ヒドロキシフェニルジメトキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシエトキシシラン、ヒドロキシフェニルジエトキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシベンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルエトキシプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルジプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルジベンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルジフェニルオキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシフェニルオキシシラン等のヒドロキシフェニルヒドロシラン化合物；

40

ナフチルジメトキシシラン、ナフチルメトキシエトキシシラン、ナフチルジエトキシシラン、ナフチルメトキシプロポキシシラン、ナフチルメトキシベンチルオキシシラン、ナフチルエトキシプロポキシシラン、ナフチルジプロポキシシラン、ナフチルジベンチルオキシシラン、ナフチルジフェニルオキシシラン、ナフチルメトキシフェニルオキシシラン等のナフチルヒドロシラン化合物；

ベンジルジメトキシシラン、ベンジルメトキシエトキシシラン、ベンジルジエトキシシラン、ベンジルメトキシプロポキシシラン、ベンジルメトキシベンチルオキシシラン、ベンジルのエトキシプロポキシシラン、ベンジルジプロポキシシラン、ベンジルジベンチルオキ

50

シシラン、ベンジルジフェニルオキシシラン、ベンジルメトキシフェニルオキシシラン等のベンジルヒドロシラン化合物；

【 0 1 4 0 】

ヒドロキシベンジルジメトキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシエトキシシラン、ヒドロキシベンジルジエトキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルエトキシプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルジプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルジペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルジフェニルオキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシフェニルオキシシラン等のヒドロキシベンジルヒドロシラン化合物；

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルメトキシプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジペンチルオキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン等のジメチルシラン化合物；

ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシエトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジペンチルオキシシラン、ジエチルジフェニルオキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン等のジエチルシラン化合物；

ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルメトキシプロポキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジペンチルオキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジプロピルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン等のジプロポキシシラン化合物；

ジブチルジメトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジペンチルオキシシラン、ジブチルジフェニルオキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン等のジブチルシラン化合物；

ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメトキシエトキシシラン、ジフェニルメトキシプロポキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジペンチルオキシシラン、ジフェニルジフェニルオキシシラン、ジフェニルエトキシプロポキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン等のジフェニルシラン化合物；

ジ（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジペンチルオキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジフェニルオキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）エトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジプロポキシシラン等のジ（ヒドロキシフェニル）シラン化合物；

ジナフチルジメトキシシラン、ジナフチルメトキシエトキシシラン、ジナフチルメトキシプロポキシシラン、ジナフチルジエトキシシラン、ジナフチルジペンチルオキシシラン、ジナフチルジフェニルオキシシラン、ジナフチルエトキシプロポキシシラン、ジナフチルジプロポキシシラン等のジナフチルシラン化合物；

ジベンジルジメトキシシラン、ジベンジルメトキシエトキシシラン、ジベンジルメトキシプロポキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジベンジルジペンチルオキシシラン、ジベンジルジフェニルオキシシラン、ジベンジルエトキシプロポキシシラン、ジベンジルジプロポキシシラン等のジベンジルシラン化合物；

ジ（ヒドロキシベンジル）ジメトキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）メトキシエトキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）メトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジエトキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジペンチルオキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジフェニルオキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）エトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジプロポキシシラン等のジ（ヒドロキシベンジル）シラン化合物；

メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルメトキシエトキシシラン、メチルエチルメ

10

20

30

40

50



チル（フェニル）メトキシプロポキシシラン、エチル（フェニル）ジエトキシシラン、エチル（フェニル）ジペンチルオキシシラン、エチル（フェニル）ジフェニルオキシシラン、エチル（フェニル）エトキシプロポキシシラン、エチル（フェニル）ジプロポキシシラン等のエチル（フェニル）シラン化合物；

エチル（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）ジペンチルオキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）ジフェニルオキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）エトキシプロポキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）ジプロポキシシラン等のエチル（ヒドロキシフェニル）シラン化合物；

10

エチル（ナフチル）ジメトキシシラン、エチル（ナフチル）メトキシエトキシシラン、エチル（ナフチル）メトキシプロポキシシラン、エチル（ナフチル）ジエトキシシラン、エチル（ナフチル）ジペンチルオキシシラン、エチル（ナフチル）ジフェニルオキシシラン、エチル（ナフチル）エトキシプロポキシシラン、エチル（ナフチル）ジプロポキシシラン等のエチル（ナフチル）シラン化合物；

エチル（ベンジル）ジメトキシシラン、エチル（ベンジル）メトキシエトキシシラン、エチル（ベンジル）メトキシプロポキシシラン、エチル（ベンジル）ジエトキシシラン、エチル（ベンジル）ジペンチルオキシシラン、エチル（ベンジル）ジフェニルオキシシラン、エチル（ベンジル）エトキシプロポキシシラン、エチル（ベンジル）ジプロポキシシラン等のエチル（ベンジル）シラン化合物；

20

【 0 1 4 2 】

エチル（ヒドロキシベンジル）ジメトキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）メトキシエトキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）メトキシプロポキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）ジエトキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）ジペンチルオキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）ジフェニルオキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）エトキシプロポキシシラン、エチル（ヒドロキシベンジル）ジプロポキシシラン等のエチル（ヒドロキシベンジル）シラン化合物；

プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルメトキシプロポキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、プロピルブチルジペンチルオキシシラン、プロピルブチルジフェニルオキシシラン、プロピルブチルエトキシプロポキシシラン、プロピルブチルジプロポキシシラン等のプロピルブチルシラン化合物；

30

プロピル（フェニル）ジメトキシシラン、プロピル（フェニル）メトキシエトキシシラン、プロピル（フェニル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（フェニル）ジエトキシシラン、プロピル（フェニル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（フェニル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（フェニル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（フェニル）ジプロポキシシラン等のプロピル（フェニル）シラン化合物；

プロピル（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジプロポキシシラン等のプロピル（ヒドロキシフェニル）シラン化合物；

40

プロピル（ナフチル）ジメトキシシラン、プロピル（ナフチル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ナフチル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ナフチル）ジエトキシシラン、プロピル（ナフチル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（ナフチル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（ナフチル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（ナフチル）ジプロポキシシラン等のプロピル（ナフチル）シラン化合物；

プロピル（ベンジル）ジメトキシシラン、プロピル（ベンジル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ベンジル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ベンジル）ジエトキシシ

50

ラン、プロピル(ベンジル)ジペンチルオキシシラン、プロピル(ベンジル)ジフェニルオキシシラン、プロピル(ベンジル)エトキシプロポキシシラン、プロピル(ベンジル)ジプロポキシシラン等のプロピル(ベンジル)シラン化合物；

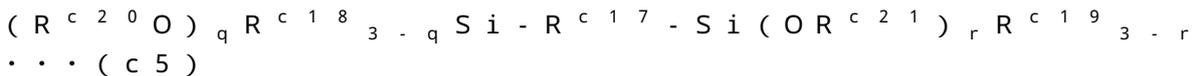
プロピル(ヒドロキシベンジル)ジメトキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)メトキシエトキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)メトキシプロポキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)ジエトキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)ジペンチルオキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)ジフェニルオキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)エトキシプロポキシシラン、プロピル(ヒドロキシベンジル)ジプロポキシシラン等のプロピル(ヒドロキシベンジル)シラン化合物；

が挙げられる。

10

#### 【0143】

また、シラン化合物としては、例えば下記式(c5)で表されるシラン化合物であってもよい。



$R^{c17}$ は2価の多環式芳香族基を表す。

$R^{c18}$ 及び $R^{c19}$ は、ケイ素原子に直結した1価の基であり、前述の式(c1)中の $R^{c1}$ と同様に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

$R^{c20}$ 及び $R^{c21}$ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

20

q及びrはそれぞれ独立に1~3の整数である。

#### 【0144】

多環式芳香族基は、2以上の芳香族環を含む2以上の環が縮合した基であっても、2以上の芳香族環を含む2以上の環が単結合又は2価の連結基により相互に結合した基であってもよい。

多環式芳香族基中の部分構造としては、非芳香族環が含まれていてもよい。

2価の連結基の具体例としては、炭素原子数1~6のアルキレン基、-CO-、-CS-、-O-、-S-、-NH-、-N=N-、-CO-O-、-CO-NH-、-CO-S-、-CS-O-、-CS-S-、-CO-NH-CO-、-NH-CO-NH-、-SO-、及び-SO<sub>2</sub>-等が挙げられる。

30

多環式芳香族基は、炭化水素基であってもよく、1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子の例としては、N、S、O、及びP等が挙げられる。

多環式芳香族基に含まれる、環の数は、2~5の整数が好ましく、2~4の整数がより好ましい。

多環式芳香族基は、置換基を有してもよい。置換基の例としては、水酸基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、及び炭素原子数2~6の脂肪族アシル基等が挙げられる。

これらの置換基の中では、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基や、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等のアルキル基が好ましい。

40

多環式芳香族基が置換基を有する場合、置換基の数は特に限定されない。置換基の数は、典型的には、1~6の整数が好ましく、1~3の整数がより好ましい。

#### 【0145】

2価の多環式芳香族基の具体例としては、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、アントラセン、フェナントレン、アントラキノン、ピレン、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-n-プロピルカルバゾール、N-n-ブチルカルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン-5,5-ジオキシド、フルオレン、9,9-ジメチルフルオレン、9,9-ジエチルフルオレン、9,9-ジ-n-プロピルフルオレン、9,9-ジ-n-ブチルフルオレン、及びフルオレノンからなる群より選択される多環式芳香族化合物から、芳香族環に結合する2つの水素原

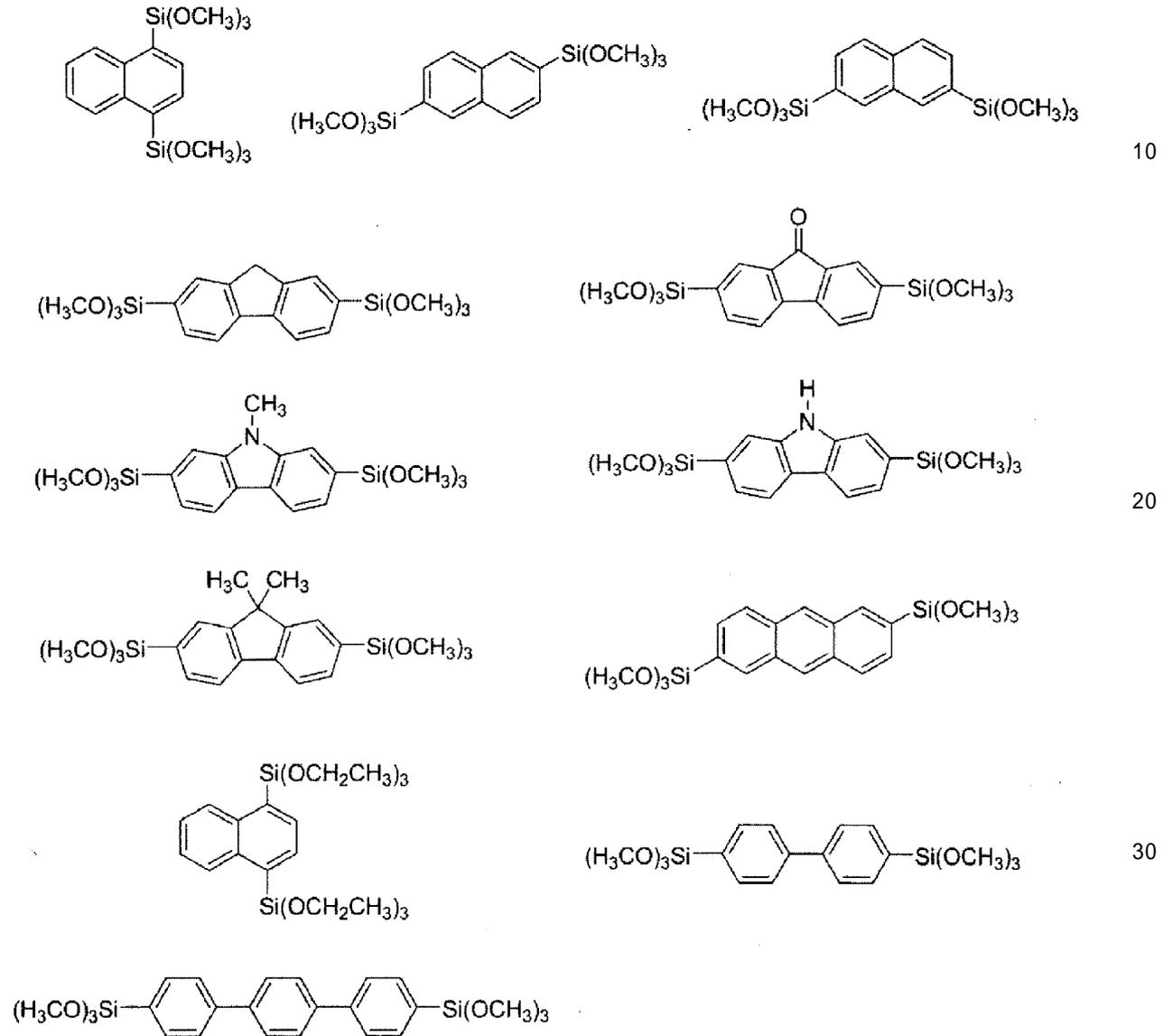
50

子を除いた基が挙げられる。

【 0 1 4 6 】

式 ( c 5 ) で表されるシラン化合物の好ましい具体例を下記に示す。

【 化 1 8 】



【 0 1 4 7 】

以上説明したシラン化合物を、常法に従って加水分解縮合することによりシロキサン樹脂が得られる。

シロキサン樹脂の重量平均分子量は、300～30000が好ましく、500～10000がより好ましい。かかる範囲内の重量平均分子量を有するシロキサン樹脂をポリイミド前駆体組成物に配合する場合、製膜性に優れ、且つ剥離工程において基板からのポリイミド膜の剥離性が向上し、白濁が抑制される。また、形成されるポリイミド膜をレーザー剥離する際に、より低エネルギーでポリイミド膜を良好に剥離させやすい。

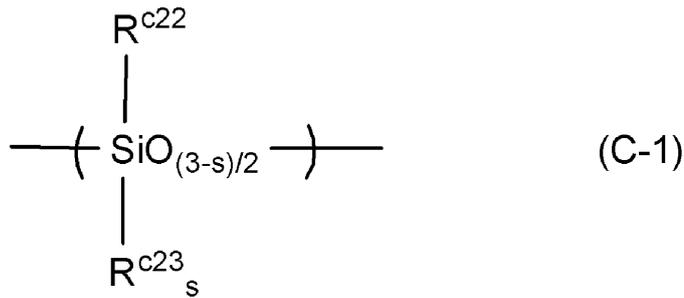
なお、本明細書において重量平均分子量 ( Mw ) はゲルパーミエーションクロマトグラフィ ( GPC ) のポリスチレン換算による測定値である。

【 0 1 4 8 】

以上説明したシラン化合物を加水分解縮合させて得られるシロキサン樹脂の好適な例としては、下記式 ( C - 1 ) で示される構造単位を有するシロキサン樹脂が挙げられる。当

該シロキサン樹脂において、ケイ素原子 1 個に対する炭素原子の数は 2 個以上である。

【化 19】



10

(式(C-1)中、 $\text{R}^{\text{c}22}$  はアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、 $\text{R}^{\text{c}23}$  は水素又はアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、 $s$  は 0 又は 1 である。)

【0149】

$\text{R}^{\text{c}22}$  及び  $\text{R}^{\text{c}23}$  におけるアルキル基、アリール基、又はアラルキル基は、前述の式(c1)におけるアルキル基、アリール基、又はアラルキル基と同様である。

【0150】

アルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

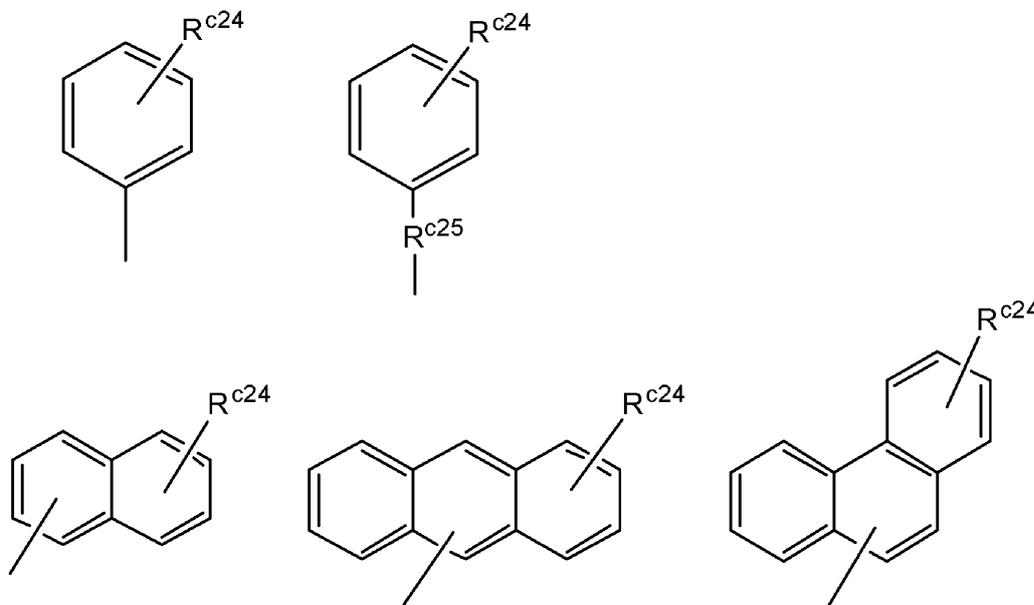
20

アリール基及びアラルキル基としては、ベンジル基、フェニチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピフェニル基、フルオレニル基、及びピレニル基等が挙げられる。

【0151】

アリール基及びアラルキル基としては、具体的には下記の構造を有する基が好ましい。

【化 20】



30

40

【0152】

上記式中、 $\text{R}^{\text{c}24}$  は、水素原子；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等の炭化水素

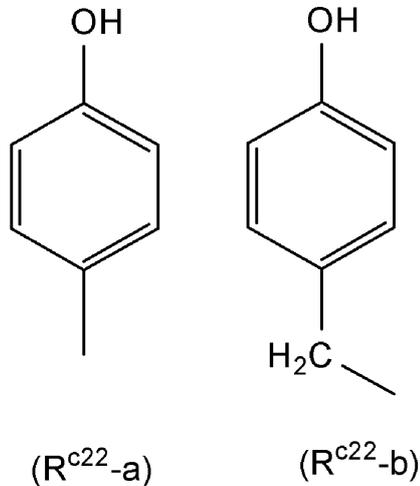
50

基であり、 $R^{c25}$  は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基である。なお、上記芳香族炭化水素基は、該芳香族炭化水素基における少なくとも1つの芳香環に、上記 $R^{c24}$ を有していればよく、複数有していてもよい。複数の $R^{c24}$ を有する場合には、これらの $R^{c24}$ は同一でもよく、異なってもよい。

【0153】

特に好ましい $R^{c22}$ としては、下記式( $R^{c22-a}$ )、又は( $R^{c22-b}$ )で表される構造を有する基が好ましく、特に下記式( $R^{c22-b}$ )が好ましい。

【化21】



10

20

【0154】

式(C-1)において、 $s$ は0であることが好ましく、その場合にはシロキサン樹脂は、シルセスキオキサン骨格を有する。さらに、シロキサン樹脂は、ラダー型のシルセスキオキサンであることがより好ましい。

【0155】

さらに、式(C-1)で示される構造単位(単位骨格)において、ケイ素原子1個に対して、炭素原子が2個以上15個以下となる原子数比を有していることが好ましい。

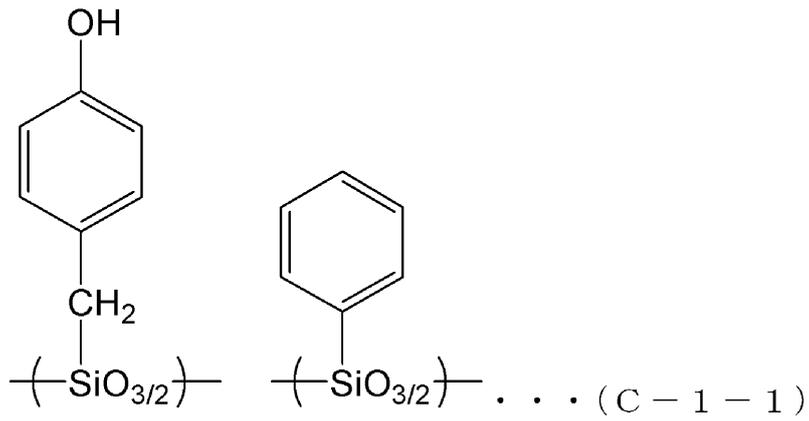
30

【0156】

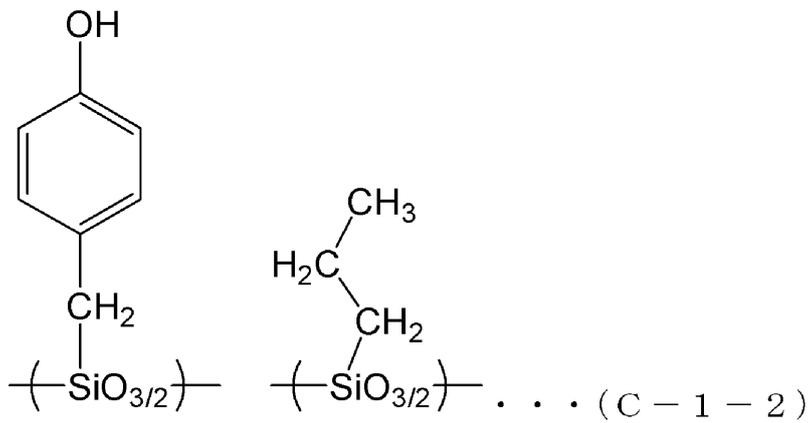
シロキサン樹脂は、式(C-1)で示される構造単位を2種類以上有していてもよい。また、シロキサン樹脂においては、式(C-1)で示される異なる構造単位からなるシロキサン樹脂が混合されていてもよい。

式(C-1)で示される構造単位を2種類以上有するシロキサン樹脂としては、具体的には下記式(C-1-1)~(C-1-3)で示される構造単位で表されるシロキサン樹脂が挙げられる。

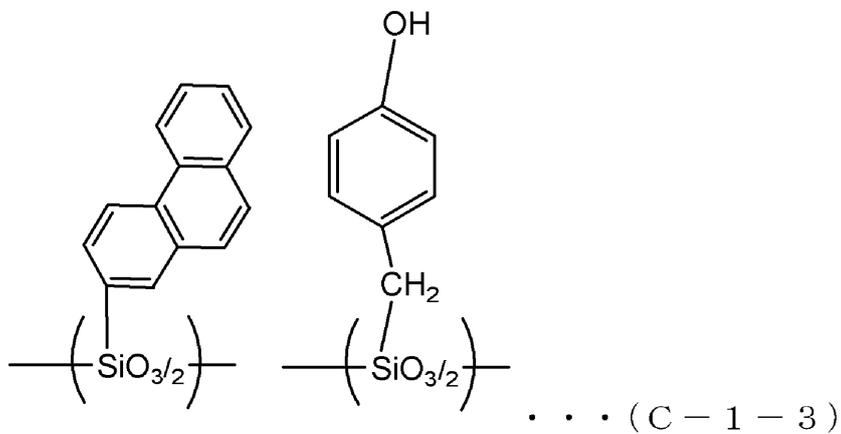
## 【化 2 2】



## 【化 2 3】



## 【化 2 4】



## 【0157】

## 〔ポリシラン〕

ポリシランは、溶剤（S）に可溶であれば特に限定されず、ポリシランの構造は特に限定されない。ポリシランは直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、網目状であっても、環状であってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状の鎖状構造が好ましい。

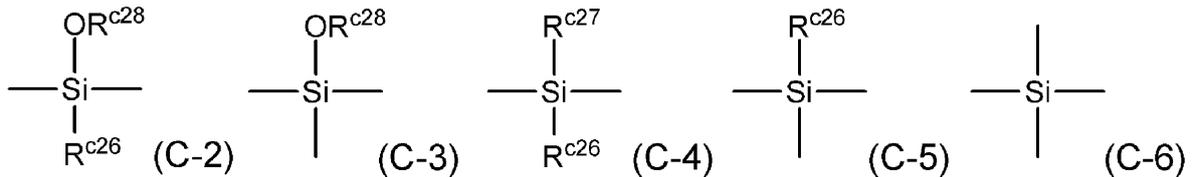
## 【 0 1 5 8 】

好適なポリシランとしては、例えば、下記式 (C-2) 及び (C-3) で表される単位の少なくとも1つを必須に含み、下記式 (C-4)、(C-5) 及び (C-6) で表される単位から選択される少なくとも1つの単位を任意に含有するポリシランが挙げられる。かかるポリシランは、シラノール基、又はケイ素原子に結合するアルキル基を必須に有する。

下記式 (C-2) で表される単位、下記式 (C-4) で表される単位はいずれも2価の単位であり、下記式 (C-3) で表される単位、下記式 (C-5) で表される単位はいずれも3価の単位であり、下記式 (C-6) で表される単位は4価の単位である。

## 【 0 1 5 9 】

## 【 化 2 5 】



式 (C-2)、(C-4)、及び (C-5) 中、 $\text{R}^{\text{c}26}$  及び  $\text{R}^{\text{c}27}$  は、水素原子、有機基又はシリル基を表す。 $\text{R}^{\text{c}28}$  は、水素原子又はアルキル基を表す。 $\text{R}^{\text{c}28}$  がアルキル基である場合、炭素原子数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましい。

## 【 0 1 6 0 】

$\text{R}^{\text{c}26}$  及び  $\text{R}^{\text{c}27}$  について、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基や、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等が挙げられる。

これらの基の中では、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基が好ましい。アルキル基、アリール基、及びアラルキル基の好適な例は、前述の式 (c1) 中の  $\text{R}^{\text{c}1}$  がアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である場合の例と同様である。

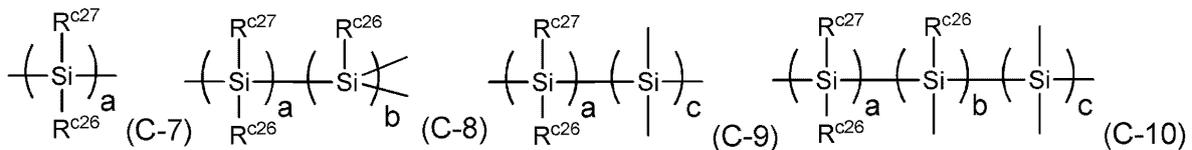
## 【 0 1 6 1 】

$\text{R}^{\text{c}26}$  及び  $\text{R}^{\text{c}27}$  がシリル基である場合、シリル基としては、シリル基、ジシラニル基、トリシラニル基等の  $\text{Si}_{1-10}$  シラニル基 ( $\text{Si}_{1-6}$  シラニル基等) が挙げられる。

## 【 0 1 6 2 】

ポリシランは、下記 (C-7) ~ (C-10) で表される少なくとも1つのユニットを含むことが好ましい。

## 【 化 2 6 】



((C-7) ~ (C-10) 中、 $\text{R}^{\text{c}26}$  及び  $\text{R}^{\text{c}27}$  は、(C-2)、(C-4)、及び (C-5) 中における  $\text{R}^{\text{c}26}$  及び  $\text{R}^{\text{c}27}$  と同様である。a、b、及び c は、それぞれ、2 ~ 1000 の整数である)

a、b、及び c は、それぞれ、10 ~ 500 が好ましく、10 ~ 100 がより好ましい

10

20

30

40

50

。各ユニット中の構成単位は、ユニット中に、ランダムに含まれていても、ブロック化された状態で含まれていてもよい。

【0163】

以上説明したポリシランの中では、それぞれケイ素原子に結合している、シラノール基と、アルキル基と、アリール基又はアラルキル基とを組み合わせて含むポリシランが好ましい。より具体的には、それぞれケイ素原子に結合している、シラノール基と、メチル基と、ベンジル基とを組み合わせて含むポリシランや、それぞれケイ素原子に結合している、シラノール基と、メチル基と、フェニル基とを組み合わせて含むポリシランが好ましく使用される。

【0164】

ポリシランの重量平均分子量は、100～100000が好ましく、500～50000がより好ましく、1000～30000が特に好ましい。

【0165】

[シランカップリング剤]

シランカップリング剤は、ケイ素原子に結合するアルコキシ基及びノ又は反応性基を介して、ポリイミド前駆体組成物に含まれる種々の成分と結合又は相互作用したり、基板等の支持体の表面と結合したりする。このため、ポリイミド前駆体組成物にシランカップリング剤を配合することにより、形成されるポリイミド膜の基板等の支持体への密着性が改良される。

【0166】

シランカップリング剤としては、特に限定されない。シランカップリング剤の好適な例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のモノフェニルトリアルコキシシラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジフェニルジアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のモノビニルトリアルコキシシラン；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルモノアルキルジアルコキシシラン；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有トリ(又はジ)アルコキシシラン；及びそれらのアミノ基をアルデヒド等で保護したケチミンシラン；；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等の非脂環式エポキシフルオレニリデン基含有アルキルトリ(又はジ)アルコキシシラン；3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等の非脂環式エポキシ基含有アルキルモノアルキルジアルコキシシラン；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)

10

20

30

40

50

)メチルジエトキシシラン等の脂環式エポキシ基含有アルキルトリ(又はジ)アルコキシシラン; 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等の脂環式エポキシ基含有アルキルモノアルキルジアルコキシシラン; [(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリエトキシシラン等のオキセタニル基含有アルキルトリアルコキシシラン; 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン; 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトアルキルモノアルキルジアルコキシシラン; 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドアルキルトリアルコキシシラン; 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートアルキルトリアルコキシシラン; トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、トリス-(トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレート含有トリアルコキシシラン; 3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、その他の酸無水物基(例えば、シクロヘキサンジカルボン酸無水物基、4-メチル-シクロヘキサンジカルボン酸無水物基、5-メチル-シクロヘキサンジカルボン酸無水物基、ビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物基、7-オキサ-ビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物基、フタル酸無水物基等)を有するトリアルコキシシラン等の酸無水物基含有アルキルトリアルコキシシラン; カルボキシ基として、コハク酸基、又はそのハーフエステル基、シクロヘキサンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、4-メチル-シクロヘキサンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、5-メチル-シクロヘキサンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、ビスシクロヘプタンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、7-オキサ-ビスシクロヘプタンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、フタル酸基、又はそのハーフエステル基を有するカルボキシ基含有アルキルトリアルコキシシラン; N-tert-ブチル-3-(3-トリメトキシシリルプロピル)コハク酸イミド等のイミド基含有アルキルトリアルコキシシラン; (3-トリメトキシシリルプロピル)-tert-ブチルカルバメート、(3-トリエトキシシリルプロピル)-tert-ブチルカルバメート等のカルバメート基含有アルキルトリアルコキシシラン; 等が挙げられる。また、アミド基含有トリアルコキシシランも好適に挙げられる。

10

20

アミド基含有トリアルコキシシランは、アミノ基含有トリアルコキシシランとカルボン酸、酸クロライド、ジカルボン酸無水物、又はテトラカルボン酸無水物との反応、若しくはカルボキシ基、酸クロライド基、又は酸無水物基含有トリアルコキシシランとアミンとの反応によって得られる。中でも、アミド基含有トリアルコキシシランは、アミノ基含有トリアルコキシシランと、ジカルボン酸無水物又はテトラカルボン酸無水物との反応によって得られる、若しくは酸無水物基含有トリアルコキシシランと、アミンとの反応によって得られる、アミド基含有トリアルコキシシランであることが好ましい。

30

#### 【0167】

アミノ基含有トリアルコキシシランと酸無水物を反応させる場合、アミノ基含有トリ(又はジ)アルコキシシランとしては、先述したアミノ基含有トリ(又はジ)アルコキシシランと同様の化合物が挙げられる。ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-メチル-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、5-メチル-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物、7-オキサビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、アジピン酸無水物、無水フタル酸、(3-トリメトキシシリルプロピル)コハク酸無水物、(3-トリエトキシシリルプロピル)コハク酸無水物等の多塩基酸無水物が挙げられる。また、テトラカルボン酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,2,5,6-ナフタレントラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレントラカルボン酸二無水物、3,3'-オキシジフタル酸二無水物、及び、4,4'-オキシジフタル酸二無水物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、

40

50

又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0168】

酸無水物基含有トリアルコキシシランとアミンを反応させる場合、酸無水物基含有トリアルコキシシランとしては、先述した酸無水物基含有トリアルコキシシランと同様の化合物が挙げられる。アミンとしては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、1-アミノオクタデカン、アニリン、ベンジルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、2-アミノトルエン、3-アミノトルエン、4-アミノトルエン、2,4-ジメチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、3,4-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリン、2,4,5-トリメチルアニリン、2,4,6-トリメチルアニリン、2,3,4,5-テトラメチルアニリン、2,3,5,6-テトラメチルアニリン、2,3,4,6-テトラメチルアニリン、2-エチル-3-ヘキシルアニリン、2-エチル-4-ヘキシルアニリン、2-エチル-5-ヘキシルアニリン、2-エチル-6-ヘキシルアニリン、3-エチル-4-ヘキシルアニリン、3-エチル-5-ヘキシルアニリン、3-エチル-2-ヘキシルアニリン、4-エチル-2-ヘキシルアニリン、5-エチル-2-ヘキシルアニリン、6-エチル-2-ヘキシルアニリン、4-エチル-3-ヘキシルアニリン、5-エチル-3-ヘキシルアニリン、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン、2-(4-アミノフェニル)エチルアミン、2-(3-アミノフェニル)エチルアミン、2-(2-アミノフェニル)エチルアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、2,3-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、4,5-ジメチル-m-フェニレンジアミン、3,4-ジメチル-o-フェニレンジアミン、3,5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、3,6-ジメチル-o-フェニレンジアミン、1,3-ジアミノ-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,4,5,6-テトラメチル-1,3-フェニレンジアミン、3,4,5,6-テトラメチル-1,2-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン、2,3-ジアミノ-4,5-ジエチルトルエン、2,4-ジアミノ-4,6-ジエチルトルエン、2,3-ジアミノ-5,6-ジエチルトルエン、2,4-ジアミノ-3,6-ジエチルトルエン、2,5-ジアミノ-3,4-ジエチルトルエン、2,5-ジアミノ-3,6-ジエチルトルエン、2,5-ジアミノ-4,6-ジエチルトルエン、2,3-ジアミノ-4,5-ジエチルトルエン、2,3-ジアミノ-4,6-ジエチルトルエン、2,3-ジアミノ-4,5,6-トリエチルトルエン、2,4-ジアミノ-3,5,6-トリエチルトルエン、2,5-ジアミノ-3,4,6-トリエチルトルエン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-メトキシ-3-メチルアニリン、2-メトキシ-4-メチルアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2-メトキシ-6-メチルアニリン、3-メトキシ-2-メチルアニリン、3-メトキシ-4-メチルアニリン、3-メトキシ-5-メチルアニリン、3-メトキシ-6-メチルアニリン、4-メトキシ-2-メチルアニリン、4-メトキシ-3-メチルアニリン、2-エトキシアニリン、3-エトキシアニリン、4-エトキシアニリン、4-メトキシ-5-メチルアニリン、4-メトキシ-6-メチルアニリン、2-メトキシ-3-エチルアニリン、2-メトキシ-4-エチルアニリン、2-メトキシ-5-エチルアニリン、2-メトキシ-6-エチルアニリン、3-メトキシ-2-エチルアニリ

10

20

30

40

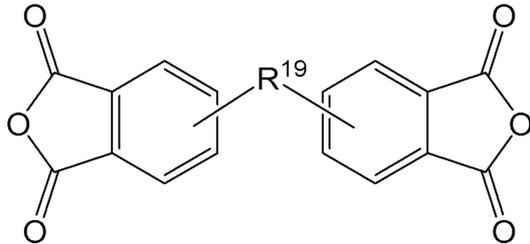
50

ン、3-メトキシ-4-エチルアニリン、3-メトキシ-5-エチルアニリン、3-メトキシ-6-エチルアニリン、4-メトキシ-2-エチルアニリン、4-メトキシ-3-エチルアニリン、2-メトキシ-3,4,5-トリメチルアニリン、3-メトキシ-2,4,5-トリメチルアニリン、及び、4-メトキシ-2,3,5-トリメチルアニリンが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0169】

また、アミド基含有トリアルコキシシランとしては、酸二無水物とアミノ基含有トリアルコキシシランとを反応させて得られる化合物であってもよい。酸二無水物としては、下記式で示される酸二無水物が好ましい。

## 【化27】



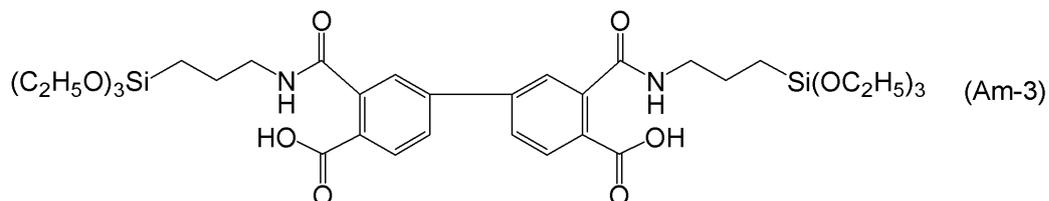
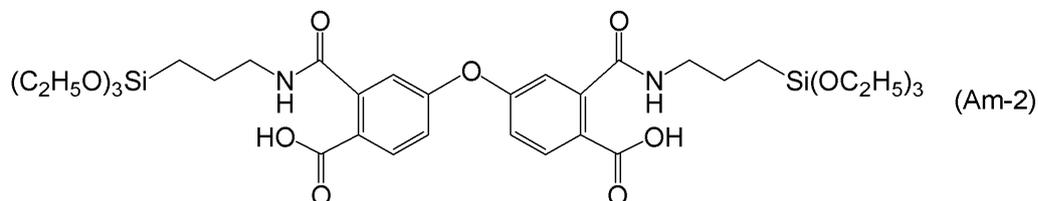
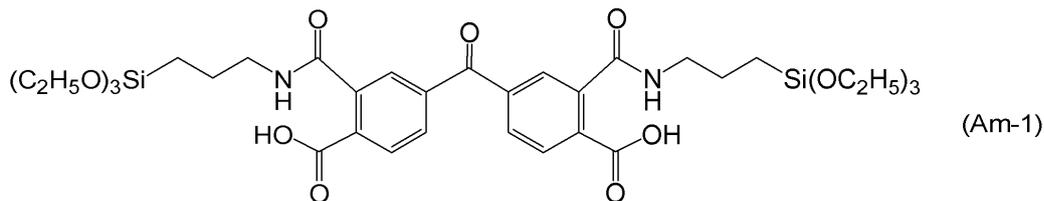
(式中、 $R^{19}$ は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は炭素原子数1~5のアルキレン基を示す。)

## 【0170】

上記式で表される酸二無水物と反応させるアミノ基含有トリアルコキシシランは上記アミノ基含有トリアルコキシシランで挙げた化合物と同様である。反応物の好ましい具体例を以下に挙げる。

なお、以下に示される各化合物としては、酸無水物の開環した際に生じるアミド基の位置の異なる位置異性体を含んでもよい。

## 【化28】



## 【0171】

アミド基含有トリアルコキシシランとして好ましくは、2-(3-トリメトキシシリルプロピル)コハク酸モノフェニルアミド、3-(3-トリメトキシシリルプロピル)コハク酸モノフェニルアミド、2-(3-トリエトキシシリルプロピル)コハク酸モノフェニ

10

20

30

40

50

ルアミド、3 - (3 - トリエトキシシリルプロピル) コハク酸モノフェニルアミド、2 - (3 - メチルジエトキシシリルプロピル) コハク酸モノフェニルアミド、3 - (3 - メチルジエトキシシリルプロピル) コハク酸モノフェニルアミド、次の式  $(R^{20}O)_3Si - X^{20} - R^{21} - Y^{20} - COOH$  [ただし、 $R^{20}$  は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基であり、 $X^{20}$  は単結合、NH 結合を介していてもよい炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基、炭素原子数 6 ~ 12 のフルオレニリデンアリール基であり、 $R^{21}$  は -NHCO- 又は -CONH- であり、 $Y^{20}$  は 2 価の芳香族炭化水素基又は 2 価の脂環式炭化水素基である。] 等のアミド結合含有トリアルコキシシラン、及び上記式  $(Am - 1) \sim (Am - 3)$  で表される化合物が挙げられる。

## 【0172】

これらのシランカップリング剤の中では、アミノ基含有トリアルコキシシラン及びそれらのアミノ基をアルデヒド等で保護したケチミンシラン又はアミド結合含有トリアルコキシシランが好ましい。これらのシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0173】

また、下記式 (c6) で表される化合物も、シランカップリング剤として好適に使用される。



(式 (c6) 中、 $R^{c29}$  はアルコキシ基であり、 $R^{c30}$  はアルキル基であり、 $d$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $R^{c31}$  はアルキレン基であり、 $Y$  は -NH-、-O-、又は -S- であり、 $R^{c32}$  は単結合、又はアルキレン基であり、 $X$  は、置換基を有していてもよく単環でも多環でもよい含窒素ヘテロアリール基であり、 $X$  中の - $Y - R^{c33}$  - と結合する環は含窒素 6 員芳香環であり、- $Y - R^{c33}$  - は上記含窒素 6 員芳香環中の炭素原子と結合する。)

## 【0174】

式 (c6) 中、 $R^{c29}$  はアルコキシ基である。 $R^{c29}$  について、アルコキシ基の炭素原子数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、シランカップリング剤の反応性の観点から 1 又は 2 が特に好ましい。 $R^{c29}$  の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、及び  $n$ -ヘキシルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基、及びエトキシ基が好ましい。

## 【0175】

アルコキシ基である  $R^{c29}$  が加水分解されて生成するシラノール基が基板の表面等と反応することで、ポリイミド前駆体組成物を用いて形成されるポリイミド膜の基板等の支持体の表面への密着性が向上されやすい。このため、ポリイミド膜の基板等の支持体の表面への密着性を向上させやすい点から、 $m$  は 3 であるのが好ましい。

## 【0176】

式 (c6) 中、 $R^{c30}$  はアルキル基である。 $R^{c30}$  について、アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、シランカップリング剤の反応性の観点から 1 又は 2 が特に好ましい。 $R^{c30}$  の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ウンデシル基、及び  $n$ -ドデシル基が挙げられる。

## 【0177】

式 (c6) 中、 $R^{c31}$  はアルキレン基である。 $R^{c31}$  について、アルキレン基の炭素原子数は 1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、2 ~ 4 が特に好ましい。 $R^{c31}$  の好ましい具体例としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 1-エチレン基、

10

20

30

40

50

プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 1 - ジイル基、プロパン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 4 - ジイル基、ブタン - 1, 3 - ジイル基、ブタン - 1, 2 - ジイル基、ブタン - 1, 1 - ジイル基、ブタン - 2, 2 - ジイル基、ブタン - 2, 3 - ジイル基、ペンタン - 1, 5 - ジイル基、ペンタン - 1, 4 - ジイル基、及びヘキサ - 1, 6 - ジイル基、ヘプタン - 1, 7 - ジイル基、オクタン - 1, 8 - ジイル基、ノナン - 1, 9 - ジイル基、デカン - 1, 10 - ジイル基、ウンデカン - 1, 11 - ジイル基、及びドデカン - 1, 12 - ジイル基が挙げられる。これらのアルキレン基の中では、1, 2 - エチレン基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、及びブタン - 1, 4 - ジイル基が好ましい。

【0178】

Yは - NH -、- O -、又は - S - であり、- NH - であるのが好ましい。- CO - O -、又は - CO - S - で表される結合よりも、- CO - NH - で表される結合のほうが加水分解を受けにくいいため、Yが - NH - である化合物をシランカップリング剤として含むポリイミド前駆体組成物を用いると、基板等の支持体への密着性に優れたポリイミド膜を形成できる。

【0179】

$R^{C32}$  は単結合、又はアルキレン基であり、単結合であるのが好ましい。 $R^{C32}$  がアルキレン基である場合の好ましい例は、 $R^{C31}$  と同様である。

【0180】

Xは、置換基を有していてもよく単環でも多環でもよい含窒素ヘテロアリアル基であり、X中の - Y -  $R^{C33}$  - と結合する環は含窒素6員芳香環であり、- Y -  $R^{C33}$  - は該含窒素6員芳香環中の炭素原子と結合する。理由は不明であるが、このようなXを有する化合物をシランカップリング剤として含むポリイミド前駆体組成物を用いると、基板等の支持体への密着性に優れたポリイミド膜を形成できる。

【0181】

Xが多環ヘテロアリアル基である場合、ヘテロアリアル基は、複数の単環が縮合した基であってもよく、複数の単環が単結合を介して結合した基であってもよい。Xが多環ヘテロアリアル基である場合、多環ヘテロアリアル基に含まれる環数は1~3が好ましい。Xが多環ヘテロアリアル基である場合、X中の含窒素6員芳香環に縮合又は結合する環は、ヘテロ原子を含んでいても含んでいなくてもよく、芳香環であっても芳香環でなくてもよい。

【0182】

含窒素ヘテロアリアル基であるXが有していてもよい置換基としては、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、炭素原子数2~6のアルケニル基、炭素原子数2~6のアルケニルオキシ基、炭素原子数2~6の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、カルボキシル基、及びハロゲン原子等が挙げられる。Xが有する置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。Xが有する置換基の数は、5以下が好ましく、3以下がより好ましい。Xが複数の置換基を有する場合、複数の置換基は同じであっても、異なってもよい。

【0183】

Xの好ましい例としては、下記式の基が挙げられる。

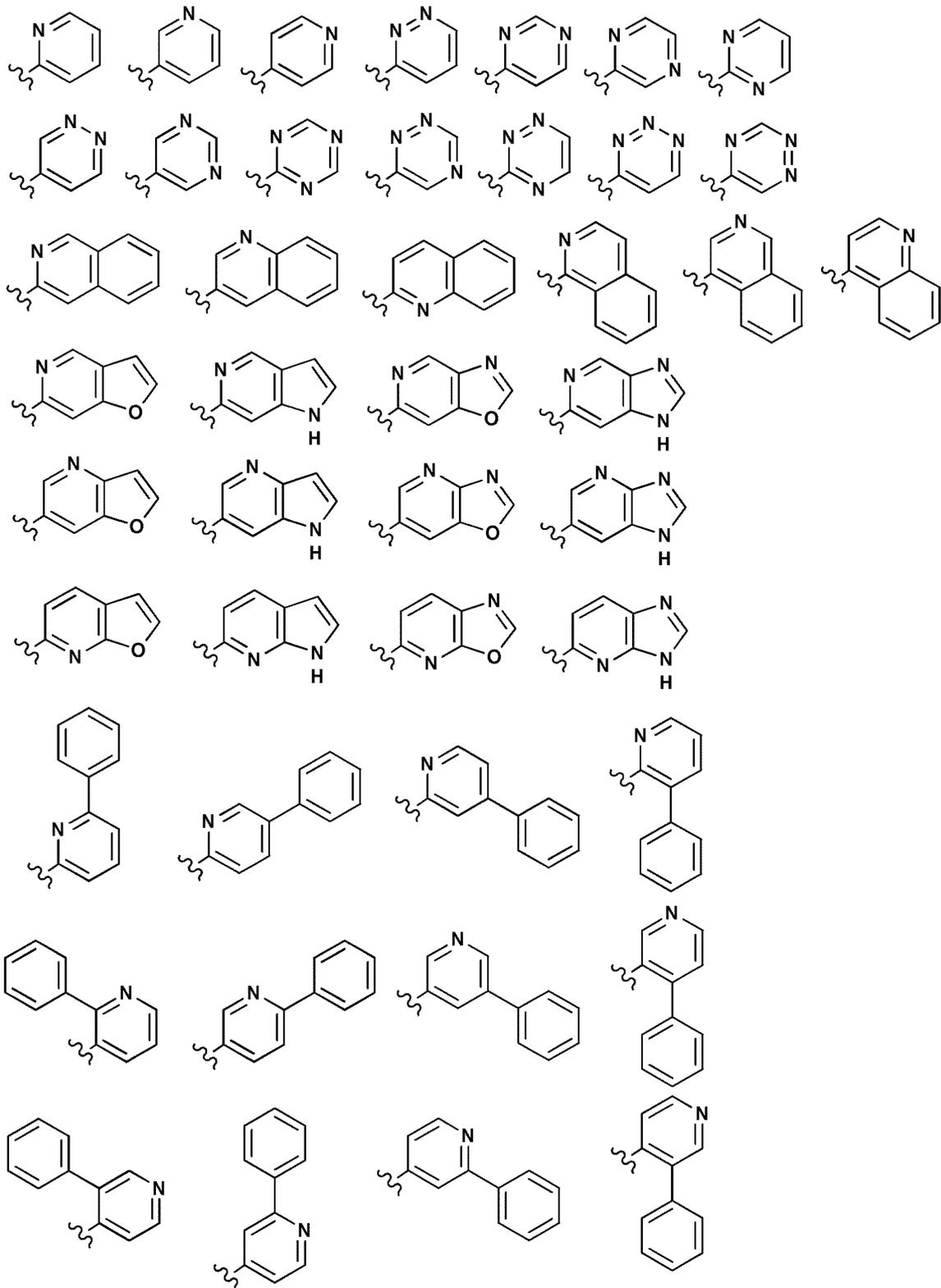
10

20

30

40

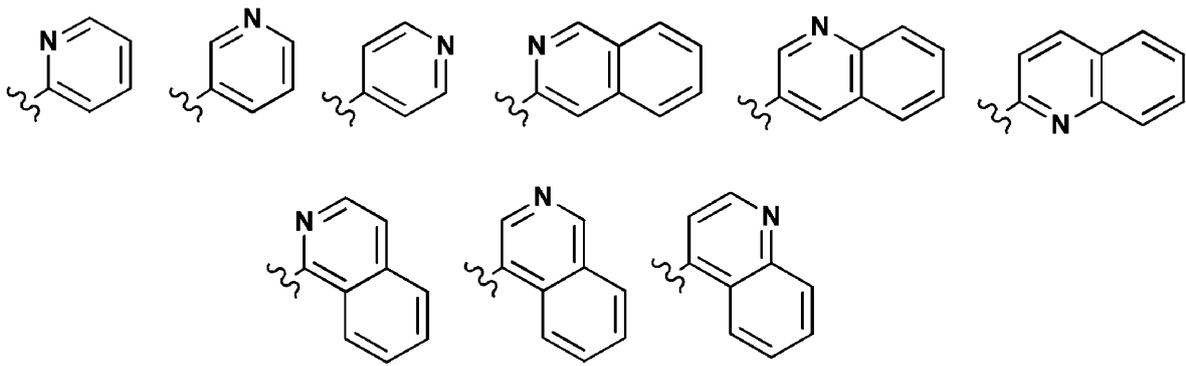
【化 2 9】



【 0 1 8 4】

上記の基の中でも、下記式の基がXとしてより好ましい。

【化30】



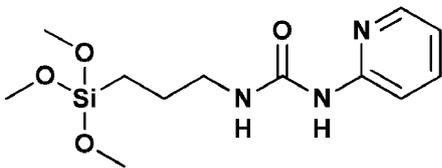
10

【0185】

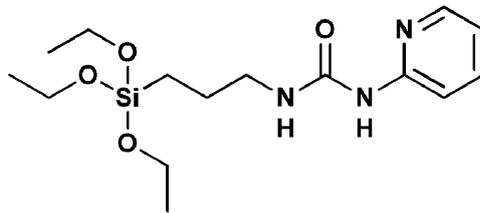
以上説明した、式(c6)で表される化合物の好適な具体例としては、以下の化合物1~8が挙げられる。

【化31】

化合物1

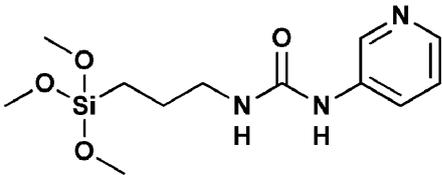


化合物2

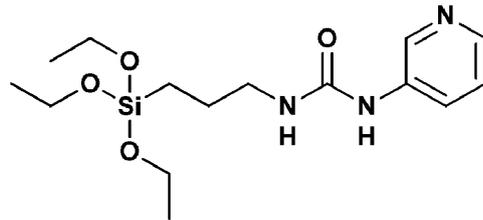


20

化合物3

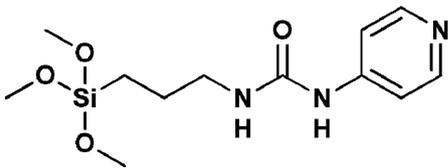


化合物4

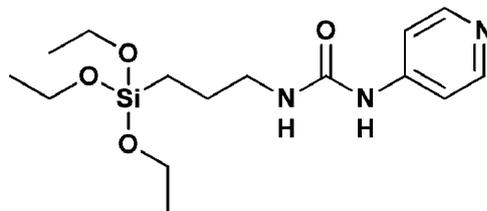


30

化合物5

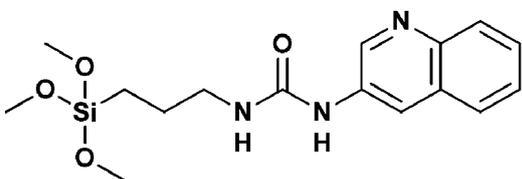


化合物6

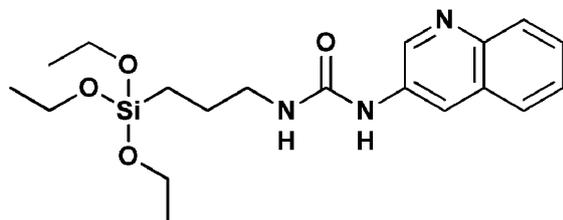


40

化合物7



化合物8



50

## 【 0 1 8 6 】

以上説明したケイ素含有化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

以上説明したケイ素含有化合物のポリイミド前駆体組成物中の含有量は、組成物の固形分に対して、たとえば0.01～20質量%であり、0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが好ましい。ポリイミド前駆体組成物におけるケイ素含有化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、ケイ素含有化合物の添加により期待される効果が十分に発現しやすい。

## 【 0 1 8 7 】

<ポリイミド前駆体組成物の調製>

ポリイミド前駆体組成物を調製する方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリイミド前駆体成分として上述の各種モノマー成分、及びポリアミド酸よりなる群から選択される少なくとも1つと、溶剤(S)と、イミダゾール化合物と、必要に応じ上述のその他の成分とを配合することにより調製することができる。

## 【 0 1 8 8 】

ポリイミド前駆体成分としては、モノマー成分とポリアミド酸との両方を配合してもよい。通常、モノマー成分のみ又はポリアミド酸のみを配合することで十分である。後述のようにイミダゾール化合物の存在下にポリアミド酸の高分子量化を進めることができる点で、成分として、モノマー成分を配合したうえで、環形成性ポリマーを合成することが好ましい。また、イミダゾール化合物の存在下に環形成性ポリマーの閉環効率を高めること

## 【 0 1 8 9 】

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物は、溶剤(S)に、ポリイミド前駆体成分としてモノマー成分を配合した後に、好ましくはイミダゾール化合物の存在下にポリアミド酸を生成させて得られた組成物であってもよい。

## 【 0 1 9 0 】

本実施形態にかかるポリイミド前駆体組成物の調製において、各成分を配合(添加)する順序としては、特に限定されず、例えば、イミダゾール化合物の配合は、ポリイミド前駆体成分を配合する前であっても後であってもよく、同時に混合してもよい。

## 【 0 1 9 1 】

積層体およびフレキシブルデバイスの製造方法

続いて、本実施形態にかかる積層体およびフレキシブルデバイスの製造方法について説明する。

本実施形態の積層体の製造方法は、上記要件(1)～(3)を満たすポリイミドを用いて上記ポリイミド層を形成する工程を含み、フレキシブルデバイスの製造方法はこの積層体の製造方法を工程中に含むものである。

本実施形態の積層体の製造方法は、以下の工程を含むことが好ましい。

(工程1)：支持体を準備する工程

(工程2)：支持体に対し、樹脂組成物を展開する工程

(工程3)：展開された樹脂組成物を加熱硬化し、支持体の面上にポリイミド層を形成する工程

(工程4)：ポリイミド層の支持体とは反対側の面上に半導体層を形成し、ポリイミド層と、半導体層とが積層されてなる積層体を得る工程

(工程5)：積層体を、支持体から剥離する工程

## 【 0 1 9 2 】

以下、各工程について図2および図3を示しながら説明する。

## 【 0 1 9 3 】

<工程1>

本工程では支持体を準備する。本実施形態においては、図2に示されるように支持体50上にポリイミド層10が形成されるが、ポリイミド10を後に剥離しやすくし、また、

10

20

30

40

50

プロセス中の視認性を高める観点から、この支持体 50 としてはガラスを用いることが好ましい。

【0194】

<工程 2>

本工程では、前述の樹脂組成物を支持体 50 の表面に展開（適用）して、ポリイミド前駆体組成物により構成される塗膜を形成する。展開方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピコート法、カーテンコート法、ダイコート等の塗布方法が挙げられる。塗膜の厚さは、特に限定されない。塗膜の厚さは、例えば、0.1 ~ 1000 μm であり、2 ~ 100 μm が好ましく、3 ~ 50 μm がより好ましい。塗膜の厚さは、塗布方法や樹脂組成物の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

10

【0195】

塗膜の形成後、続く工程 3 に移行する前に、塗膜中の溶剤（S）を除去する目的で、塗膜を加熱してもよい。加熱温度や加熱時間は、樹脂組成物に含まれる成分に熱劣化や熱分解が生じない限り特に限定されない。塗膜中の溶剤（S）の沸点が高い場合、減圧下に塗膜を加熱してもよい。

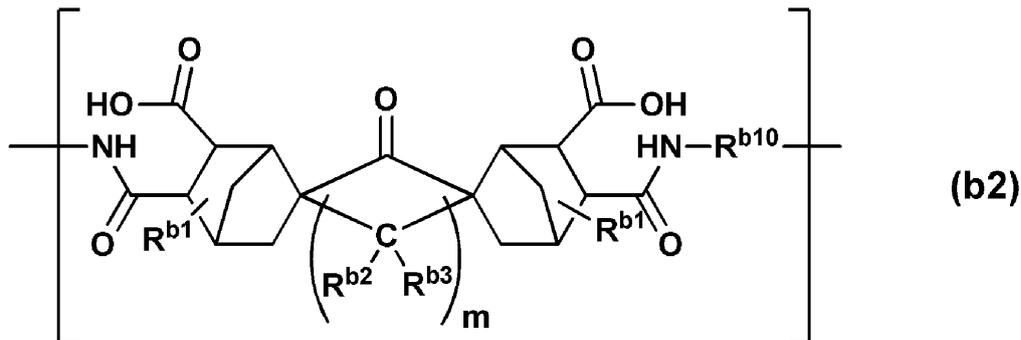
【0196】

<工程 3>

本工程では、工程 2 で形成された塗膜を加熱することにより、塗膜中のポリイミド前駆体成分に由来するポリアミド酸を閉環させる。具体的には、ポリイミド前駆体成分としてモノマー成分を配合する場合、加熱により、下記式（b2）で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸が形成され、高分子量化が進行する。

20

【化 3 2】



30

（式（b2）中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、及び $R^{b3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される 1 種を示し、 $R^{b10}$ は 2 価の基を示し、 $m$ は 0 ~ 12 の整数を示す。）

【0197】

かかるモノマー成分から形成されるポリアミド酸は、引き続き閉環してポリイミド樹脂に変化する。ポリイミド前駆体成分としてポリアミド酸を配合した場合、同様に閉環してポリイミド樹脂に変化する。

40

【0198】

上述のように、本工程において、ポリイミド前駆体成分に由来するポリアミド酸がポリイミド樹脂に変化する。その結果、ポリイミド樹脂を含む膜が形成される。

【0199】

上記塗膜を加熱する際、加熱温度は、例えば、100 ~ 500、好ましくは 120 ~ 350、より好ましくは 150 ~ 350 に設定される。このような範囲の温度でポリイミド前駆体成分を加熱することにより、ポリイミド前駆体成分や生成するポリイミド樹脂の熱劣化や熱分解を抑制しつつ、ポリイミド膜を生成させることができる。

50

## 【0200】

また、ポリイミド前駆体成分の加熱を高温で行う場合、多量のエネルギーの消費や、高温での処理設備の経時劣化が促進される場合があるため、適宜ポリイミド前駆体成分の加熱を低めの温度（「低温バーク」ということがある。）で行うこともできる。

具体的には、ポリイミド前駆体成分を加熱する温度の上限を、例えば220 以下、好ましくは200 以下、より好ましくは180 以下、さらに好ましくは160 以下、さらにより好ましくは150 以下にすることができる。このような比較的低温で加熱する場合であっても、本実施形態の樹脂組成物においては、比較的短時間の加熱で十分にポリイミド樹脂を生成させることができる。

## 【0201】

加熱時間は、塗膜の組成、厚さ等にもよるが、下限値として、例えば0.5時間、好ましくは1時間、より好ましくは1.5時間、上限値として、例えば4時間、好ましくは3時間、より好ましくは2.5時間とすることができ、かかる加熱時間は、例えば130～150、代表的には140 で加熱する場合にも適用することができる。

## 【0202】

低温バークにより、ポリアミド酸の高分子量化を進めることができ、好ましくは分子量分布をあまり広げることなく高分子量化を進めることができる。低温バークによるポリアミド酸の高分子量化は、特に、ポリイミド前駆体成分としてモノマー成分を配合する場合に、形成されるポリアミド酸の高分子量化を進める点で、好適である。低温バークを行う際、イミダゾール化合物が通常残存しており、ポリアミド酸は、イミダゾール化合物の作用により反応速度を制御し、得られるポリイミド膜の引張強度、及び破断伸びを向上させることができると考えられる。

## 【0203】

塗膜の加熱としては、また、低温バークを行った後に、低温バークにおける加熱温度よりも高温による加熱（「高温バーク」ということがある。）を行う段階的加熱（「ステップバーク」ともいう。）を行ってもよい。

高温バークは、加熱温度の上限として、例えば500 以下、好ましくは450 以下、より好ましくは420 以下、さらに好ましくは400 以下にすることができ、加熱温度の下限として、例えば220 以上、好ましくは250 以上、より好ましくは300 以上、さらに好ましくは350 以上、さらにより好ましくは380 以上にすることができる。

高温バークにおける加熱時間は、塗膜の組成、厚さ等にもよるが、下限値として、例えば10分以上、好ましくは20分程度以上、必要に応じて1時間以上としてもよく、上限値として、例えば4時間、好ましくは3時間、より好ましくは2.5時間とすることができ、かかる加熱時間は、例えば390～410、代表的には400 で加熱する場合にも適用することができる。

## 【0204】

また、段階的に加熱温度を上昇させることもできる。この場合、低温バークは省略してもよい。特に、ポリイミド前駆体成分としてモノマー成分を配合する場合、イミダゾール化合物の存在下に予めポリアミド酸の高分子量化を進めることができるので、低温バークを行わなくても十分に高分子量のポリイミド樹脂を得ることができる。

## 【0205】

ポリイミド樹脂への変換は、例えば、未閉環構造を実質的になくして閉環反応を実質的に完結することもできるが、低温バーク後に未閉環構造が一部残存してもよい。高温バークを長時間行うことにより、閉環反応を実質的に完結することができる。

## 【0206】

<工程4>

前述の工程3により、支持体50上にポリイミド層10が形成されるが、続く工程4においては、このポリイミド層10の面上に半導体層20を形成する。

この半導体層20の形成は、半導体の種類に応じ、公知の手法のなかから適切なものを

10

20

30

40

50

選択して行うことができる。たとえば、アモルファスシリコンや酸化物半導体を用いる際においては、スパッタリング等の手法を採用することができる。

なお、積層体 100 として、ポリイミド層 10 と半導体層 20 との間に中間層を含ませる場合においては、この工程 4 の前にポリイミド層 10 上に、目的に応じた処理を行えばよい。

#### 【0207】

本実施形態の積層体 100 をフレキシブルデバイスに適用する場合においては、半導体層 20 を形成後、逐次、デバイス構造に応じた部材を組み合わせればよい。

図 2 には、平坦化膜 30、第一電極 31、絶縁層 32、発光層 33、第二電極 34、封止層 35 が設けられた積層構造物が示されている。この積層構造物に対し、別途調製した、ポリイミド層 10 上にブラックマトリクス 60 と着色層 (61A、61B、61C は RGB パターンである。) とが形成されたカラーフィルタ (図 3 参照) を、互いのポリイミド層 10 が外側になるように接合することで、デバイスの基本構造を作製することができる。

10

なお、図 3 に示されるポリイミド層 10 を構成するポリイミドは、必ずしも本実施形態で示した、黄色度、破断伸び、熱膨張係数等の特性を具備しなくてもよいし、ポリイミド以外の樹脂フィルム等で構成されていてもよい。

#### 【0208】

<工程 5>

最後に、積層体、あるいは作製されたデバイスを、支持体から剥離する。

20

支持体 50 としてガラス基板を使用した場合、UV レーザー等を用いて、積層体 100 を支持体 50 から剥離することができる。

なお、前述したように、樹脂組成物として特定のケイ素化合物を含ませた場合は、この剥離工程をより円滑に進めることができる。

#### 【0209】

なお、上記実施形態は、積層体 100 およびフレキシブルデバイスの製造方法の一例に過ぎず、デバイスの構造等に応じ、ここで示した以外の工程を含ませてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0210】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

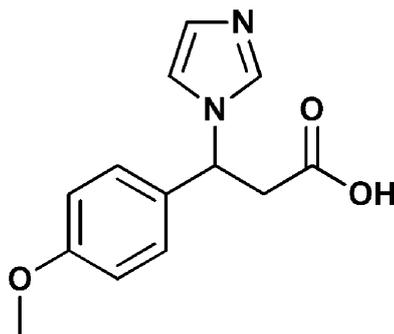
30

#### 【0211】

#### 〔合成例 1〕

本合成例 1 において、下記構造のイミダゾール化合物 (A1) を合成した。

#### 【化 33】



40

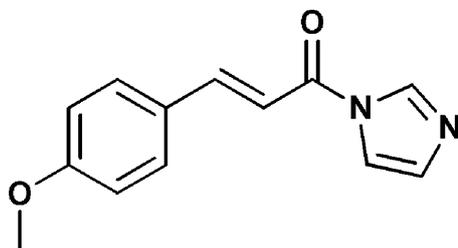
#### 【0212】

まず、下記式の構造の桂皮酸誘導体 30 g をメタノール 200 g に溶解させた後、メタノール中に水酸化カリウム 7 g を添加した。次いで、メタノール溶液を 40 ℃ で攪拌した

50

。メタノールを留去し、残渣を水200gに懸濁させた。得られた懸濁液にテトラヒドロフラン200gを混合、攪拌し、水相を分液した。氷冷下、塩酸4gを添加、攪拌した後、酢酸エチル100gを混合、攪拌した。混合液を静置した後、油相を分取した。油相から目的物を晶析させ、析出物を回収して、上記構造のイミダゾール化合物(A1)を得た。

【化34】



10

【0213】

上記構造のイミダゾール化合物(A1)の<sup>1</sup>H-NMRの測定結果は以下の通りである。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO): 11.724(s, 1H), 7.838(s, 1H), 7.340(d, 2H, J=4.3Hz), 7.321(d, 1H, J=7.2Hz), 6.893(d, 2H, J=4.3Hz), 6.876(d, 1H, J=6.1Hz), 5.695(dd, 1H, J=4.3Hz, 3.2Hz), 3.720(s, 3H), 3.250(m, 2H)

20

【0214】

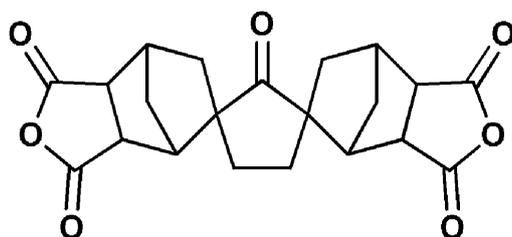
〔調製例1〕

<テトラカルボン酸二無水物の調製>

国際公開第2011/099518号パンフレットの合成例1、実施例1及び実施例2に記載された方法に従って、下記式で表されるテトラカルボン酸二無水物(ノルボルナン-2-スピロ-シクロペンタノン-スピロ-2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物)を調製した。

30

【化35】



40

【0215】

<ポリアミド酸の調製>

まず、30mlの三口フラスコをヒートガンで加熱して十分に乾燥させた。次に、三口フラスコ内の雰囲気ガスを窒素で置換し、三口フラスコ内を窒素雰囲気とした。三口フラスコ内に、4,4'-ジアミノベンズアニリド0.2045g(0.90mmol:日本純良薬品株式会社製: DABAN)を添加した後、N,N,N',N'-テトラメチルウレア(TMU)を3.12g添加した。三口フラスコの内容物を攪拌して、TMU中に芳香族ジアミン(DABAN)が分散したスラリー液を得た。

50

次に、三口フラスコ内に上記式のテトラカルボン酸二無水物 0.3459 g (0.90 mmol) 添加した後、窒素雰囲気下に、室温 (25 ) で 12 時間フラスコの内容物を攪拌して反応液を得た。このようにして反応液中にポリアミド酸が 15 質量% (TMU 溶剤: 85 質量部) となる反応液を形成した。

#### 【0216】

<イミダゾール化合物 (A) の添加工程>

上述のようにして得られた反応液に、窒素雰囲気下にて合成例 1 で得たイミダゾール化合物 A1 (0.206 g、反応液を 100 質量部とした場合に対して 5.6 質量部) を加えた。次いで、反応液を、25 で 12 時間攪拌して、イミダゾール化合物 (A) とポリアミド酸とを含む液状のポリイミド前駆体組成物を得た。

10

#### 【0217】

<ポリイミド膜の調製>

ガラス基板 (大型スライドガラス、松浪硝子工業株式会社製の商品名「S9213」、縦: 76 mm、横 52 mm、厚み 1.3 mm) 上に、上述のようにして得られたポリイミド前駆体組成物を、加熱硬化後の塗膜の厚みが 13  $\mu\text{m}$  となるようにスピンコートして、塗膜を形成した。次いで、塗膜の形成されたガラス基板を 60 のホットプレート上に載せて 2 時間静置して、上記塗膜から溶媒を蒸発させて除去した。

溶媒の除去後、塗膜の形成されたガラス基板を 3 L / 分の流量で窒素が流れているイナートオープンに投入した。イナートオープン内で、窒素雰囲気下、25 の温度条件で 0.5 時間静置した後、135 の温度条件で 0.5 時間加熱し、さらに 300 の温度条件 (最終加熱温度) で 1 時間加熱して、塗膜を硬化させて、上記ガラス基板上にポリイミドからなる薄膜 (ポリイミドフィルム) がコートされたポリイミドコートガラスを得た。

20

#### 【0218】

得られたポリイミドコートガラスを、90 の湯の中に浸漬して、ガラス基板からポリイミドフィルムを剥離させて、ポリイミドフィルム (縦 76 mm、横 52 mm、厚み 13  $\mu\text{m}$  の大きさのフィルム) を得た。

#### 【0219】

得られたポリイミドフィルムの材質である樹脂の分子構造を同定するため、IR 測定機 (日本分光株式会社製、商品名: FT/IR-4100) を用いて、ポリイミドフィルムの試料の IR スペクトルを測定した。

30

測定の結果、ポリイミドフィルムの材質である樹脂の IR スペクトルでは、イミドカルボニルの  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動が  $1696.2\text{ cm}^{-1}$  に観察されることが分かった。このような結果等に基づいて同定された分子構造から、得られたポリイミドフィルムは、確かにポリイミド樹脂からなるものであることが確認された。

#### 【0220】

得られたポリイミドフィルムについて、以下の方法に従って、熱膨張係数 (CTE) の測定と、引張強度及び破断伸びの測定と、ポリイミド樹脂のガラス転移温度と、全光線透過率と、ヘイズ (濁度) と、黄色度 (YI) を測定した。これらの評価結果を表 1 に記す。

#### 【0221】

<熱膨張係数の測定>

すなわち、まず、測定対象としてのポリイミドフィルムに関して、そのポリイミドフィルムを形成する材料 (ポリイミド) と同様の材料からなる、縦: 76 mm、横: 52 mm、厚み: 13  $\mu\text{m}$  の大きさのフィルムを形成する。その後、該フィルムを真空乾燥 (120 で 1 時間) し、窒素雰囲気下 200 で 1 時間熱処理し、乾燥フィルムを得た。そして、このようにして得られた乾燥フィルムを試料として用い、測定装置として熱機械的分析装置 (リガク製の商品名「TMA8310」) を利用して、窒素雰囲気下、引張りモード (49 mN)、昇温速度 5 / 分の条件を採用して、50 ~ 200 における上記試料の縦方向の長さの変化を測定して、50 ~ 200 の温度範囲における 1 (1 K) あたりの長さの変化の平均値を求めた。そして、このようにして求められた上記平均値を

40

50

、ポリイミドフィルムの熱膨張係数の値として採用した（厚みが13 μmである場合のポリイミドフィルムの熱膨張係数の値を、ポリイミドフィルムの熱膨張係数の値として採用した。）。

#### 【0222】

<引張強度及び破断伸びの測定>

ポリイミドフィルム（厚み：13 μm）の引張強度（単位：MPa）及び破断伸び（単位：%）を、以下の方法に従って測定した。

まず、SD型レバー式試料裁断器（株式会社ダンベル製の裁断器（型式SDL-200））に、株式会社ダンベル製の商品名「スーパーダンベルカッター（型：SDMK-1000-D、JIS K7139（2009年発行）のA22規格に準拠）」を取り付けて、ポリイミドフィルムの大きさが、全長：75 mm、タブ部間距離：57 mm、平行部の長さ：30 mm、肩部の半径：30 mm、端部の幅：10 mm、長さ方向の中央の平行部の幅：5 mm、厚み：13 μmとなるように裁断して、ダンベル形状の試験片（厚みを13 μmにした以外はJIS K7139 タイプA22（縮尺試験片）の規格に沿った試験片）を、測定試料として調製した。

次いで、テンシロン型万能試験機（株式会社エー・アンド・デイ製の型番「UCT-10T」）を用いて、測定試料を掴み具間の幅が57 mm、掴み部分の幅が10 mm（端部の全幅）となるようにして配置した後、荷重フルスケール：0.05 kN、試験速度：5 mm/分の条件で測定試料を引っ張る引張試験を行って、引張強度及び破断伸びの値を求めた。

なお、上記の試験は、JIS K 7162（1994年発行）に準拠した試験である。

また、破断伸びの値（%）は、試験片の平行部の長さ（=平行部の長さ：30 mm）を $L_0$ とし、破断するまでの試験片の平行部の長さ（破断した際の試験片の平行部の長さ：30 mm+ ）を $L$ として、下記式：

$$[\text{破断伸び}(\%)] = \{ (L - L_0) / L_0 \} \times 100$$

を計算して求めた。

#### 【0223】

<ガラス転移温度（Tg）の測定>

ポリイミドフィルムの材質であるポリイミド樹脂のガラス転移温度（Tg）の値（単位：）を、熱機械的分析装置（リガク製の商品名「TMA8311」）を使用して、窒素雰囲気下、昇温速度5 /分、30 ~ 550 の温度範囲（走査温度）の条件でフィルムに透明石英製ピン（先端の直径：0.5 mm）を500 mN圧で針入れすることにより測定した（いわゆるペネトレーション（針入れ）法による測定）。

#### 【0224】

<全光線透過率、ヘイズ（濁度）及び黄色度（YI）の測定>

全光線透過率の値（単位：%）、ヘイズ（濁度：HAZE）及び黄色度（YI）は、測定装置として日本電色工業株式会社製の商品名「ヘイズメーターNDH-5000」を用いて、JIS K 7361-1（1997年発行）に準拠した測定を行うことにより求めた。

#### 【0225】

〔調製例2~10〕

（A）成分であるイミダゾール化合物A1の量を表1に記載の量に変えること、溶剤（S）として表1に記載の種類（種類）の溶剤を用いることその他は、調製例1と同様にしてポリイミド前駆体組成物を得た。すなわち、上記ポリアミド酸の調製により得られるポリアミド酸と表1に溶剤による溶液の合計100質量部に対して、イミダゾール化合物A1を表1に記載の質量部、添加した。

なお、調製例7ではポリアミド酸の調製の途中で、反応液に対してイミダゾール化合物A1を添加した。すなわち、ポリアミック酸（分子量8000程度）、4,4'-ジアミノベンズアニリド、ノルボルナン-2-スピロ- -シクロペンタノン- ' -スピロ-

10

20

30

40

50

2',2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物、及び表1に記載の溶剤という混合液100質量部に対し、イミダゾール化合物A1を4.5質量部添加した。

また、調製例8では、塗膜の硬化条件を80×30分、300×30分、380×30分とした。

【0226】

各実施例及び比較例のポリイミド前駆体組成物を用いて、調製例1と同様にしてポリイミドフィルムを形成した。得られたポリイミドフィルムについて、調製例1と同様に、熱膨張率、引張強度及び破断伸びの測定と、ポリイミド樹脂のガラス転移温度と、全光線透過率と、ヘイズ（濁度）と、黄色度（YI）を測定した。これらの評価結果を表1に記す。

10

【0227】

【表1】

	(A) 成分		溶剤 (S)		Tg (°C)	CTE (ppm/K)	黄色度	全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)
	質量部	種類	種類	質量部							
調製例1	5.6	TMU		85	449	11.0	3.5	88.1	0.5	177	14.9
調製例2	4.5	TMU		85	446	12.7	2.8	88.0	0.6	142	9.1
調製例3	3.4	TMU		85	448	10.8	2.6	88.1	0.4	121	5.7
調製例4	2.3	TMU		85	445	11.5	2.7	88.1	0.3	109	4.3
調製例5	1.1	TMU		85	435	10.6	2.3	88.1	0.5	75	3.1
調製例6	4.5	DMAc		85	445	12.4	3.3	88.0	0.2	157	9.0
調製例7	4.5	TMU		85	459	10.5	2.2	88.2	0.5	127	9.0
調製例8	4.5	TMU		85	457	12.1	3.7	88.8	0.3	224	37.9
調製例9	なし	TMU		85	N. D.	10.8	3.2	87.4	0.7	53	1.9
調製例10	なし	DMAc		85	N. D.	11.0	3.2	87.6	0.6	42	2.0

N. D. : 検出できなかった。

20

【0228】

〔実施例1～8、比較例1、2〕

30

<積層体の作製>

上記の調製例1～10で得られたポリイミドフィルム上に、ITOをスパッタリングにより堆積させ、85nmの厚さの半導体層を形成した。その後、基材として用いたポリイミドフィルムと同じ材料で前述の半導体層を被覆し、試験用のサンプルを得た。

【0229】

(耐久性試験)

このサンプルについて、耐折り曲げ性試験機を用いて、屈曲回数166回/分、荷重200g、屈曲変形角度135°の条件で500回の折り曲げを行った。その後、ポリイミドフィルムと半導体層との界面に亀裂が入るかどうかについて、SEMを用いて観察を行った。結果は表2に示す通りである。

40

なお、この観察は、以下の基準に基づいて行った。

○：ポリイミドフィルムと半導体層との間に亀裂が入らない。

△：ポリイミドフィルムと半導体層との間に僅かな浮きが観察される。

×：ポリイミドフィルムと半導体層との間に亀裂が入ってしまう。

【0230】

【表 2】

	用いたポリイミドフィルム	耐久性試験
実施例 1	調製例 1	◎
実施例 2	調製例 2	◎
実施例 3	調製例 3	◎
実施例 4	調製例 4	○
実施例 5	調製例 5	○
実施例 6	調製例 6	◎
実施例 7	調製例 7	◎
実施例 8	調製例 8	◎
比較例 1	調製例 9	×
比較例 2	調製例 10	×

10

## 【0231】

表 2 に示した結果から明らかなように、調製例 9、10 のポリイミドフィルムを用いた比較例 1、2 の積層体はいずれも、ポリイミドフィルムと半導体層との間に亀裂が入ってしまった。

一方、調製例 1～8 のポリイミドフィルムを用いた実施例 1～8 の積層体はいずれも、ポリイミドフィルムと半導体層との間に亀裂は見られなかった。

20

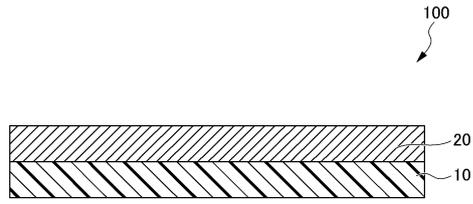
## 【符号の説明】

## 【0232】

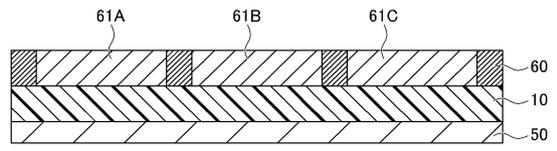
- 10       ポリイミド層
- 20       半導体層
- 30       平坦化膜
- 31       第一電極
- 32       絶縁層
- 33       発光層
- 34       第二電極
- 35       封止層
- 50       支持体
- 60       ブラックマトリクス
- 61A、61B、63C       着色層
- 100      積層体

30

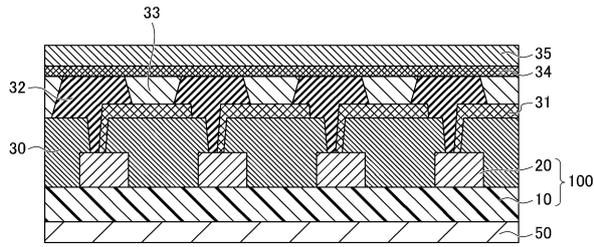
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 塩田 大  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 小松 伸一  
東京都千代田区大手町一丁目1番2号 JXエネルギー株式会社内

審査官 吉川 潤

- (56)参考文献 特開2017-014377(JP,A)  
国際公開第2015/080158(WO,A1)  
国際公開第2015/122032(WO,A1)  
国際公開第2013/021942(WO,A1)  
国際公開第2016/063993(WO,A1)  
特開2017-014380(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	9/00
B32B	27/34
C08G	73/10
C08L	79/08
C08K	5/3445